



**Ângela Sofia dos
Santos Pereira**

**Síntese, modificação superficial e propriedades de
nanoestruturas de semicondutores**



**Ângela Sofia dos
Santos Pereira**

**Síntese, modificação superficial e propriedades de
nanoestruturas de semicondutores**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutoramento em Química, realizada sob a orientação científica do Dr. Tito da Silva Trindade, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro do POCTI no âmbito
do III Quadro Comunitário de Apoio.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

***Ao Luís
Aos meus pais***

o júri

presidente

Doutor José Rodrigues Ferreira da Rocha
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor João Pedro Estrela Rodrigues Conde
Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Tito da Silva Trindade
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutora Eulália Fernanda Alves de Carvalho Pereira
Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutor Sérgio Manuel de Sousa Pereira
Investigador Auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro

agradecimentos

O trabalho aqui exposto, resultou da colaboração de várias pessoas que deram generosamente o seu contributo para o avanço da ciência, bem como para a minha formação académica e pessoal, e às quais gostaria de deixar o meu sincero agradecimento:

Em primeiro lugar não poderia deixar de agradecer do fundo do coração ao meu orientador, Doutor Tito da Silva Trindade, pela orientação científica, pela disponibilidade permanente para o esclarecimento de dúvidas, pelos valiosos conselhos durante a elaboração desta dissertação e pelo seu excelente apoio prestado durante estes anos e principalmente pela sua amizade.

Na criação desta dissertação houve necessidade de recorrer a diversas técnicas para as quais foi fundamental o apoio de diferentes pessoas. Gostaria de agradecer à Doutora Teresa Monteiro e ao Marco Peres pela ajuda na caracterização por fotoluminescência, ao Doutor Nikolai Sobolev e à Amélia Ankiewicz pela caracterização por EPR e ao Doutor Mário Reis e Doutor Nuno João Silva pela caracterização magnética.

O meu reconhecimento a todas as pessoas que serviram de apoio às mais diversas técnicas, nomeadamente à Doutora Rosário Soares e ao Doutor Sérgio Pereira na técnica difracção de raios X de pós, ao Doutor Augusto Lopes, à Mestre Marta Ferro e à Doutora Protima Rauwel na microscopia electrónica (SEM e TEM), e um especial agradecimento à Mestre Celeste Azevedo pelo apoio nas técnicas espectroscópicas de IV, Raman e UV/vis.

Quero agradecer à Márcia Neves pelo apoio que me deu quando cheguei a Aveiro, pela sua inapreciável amizade e pelas produtivas discussões mantidas ao longo destes anos de trabalho. Não posso deixar de agradecer aos meus colegas de grupo, nomeadamente ao Manuel Martins pelas discussões, sempre elucidativas; à Sara Fateixa pela sua ajuda agora no final e pela sua boa disposição.

A todos os meus colegas de trabalho do laboratório de Inorgânica, do LCA e dos Agro-florestais, julgo que não seja necessário nomeá-los a todos, vocês sabem quem são, um muito obrigado pelo bom ambiente constante, companheirismo e entejada em inúmeras situações ao longo destes anos.

A todos os docentes, colegas e funcionários que não destaquei mas que, directa ou indirectamente, ajudaram de alguma forma.

À Universidade de Aveiro, ao Departamento de Química e ao Centro de Investigação de Materiais Cerâmicos e Compósitos (CICECO) por possibilitarem a realização experimental desta dissertação.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela bolsa de Doutoramento (SFRH / BD / 16985 / 2004) e as bolsas para participação em conferências internacionais concedidas.

Por último, mas não menos importante:

Quero especialmente agradecer aos meus pais, ao meu irmão e avós por sempre me permitirem ser aquilo que sou e por me darem sempre força ao longo de toda a minha vida. Um beijinho especial a um membro muito especial da família, ao Isaac, por estar sempre, sempre ao meu lado. Queria também agradecer um novo membro da família que se gerou durante o decurso de escrita desta tese: um beijinho para o meu filho Santiago que irá nascer dentro de alguns meses.

E o meu muito, muito especial reconhecimento à pessoa mais importante na minha vida: ao Luís. O meu sincero obrigado por teres caminhado ao meu lado durante mais esta etapa da minha vida.

palavras-chave

Nanopartículas, Semicondutores, Calcogenetos, Nanocompósitos, modificação superficial.

resumo

Esta tese descreve novas investigações na síntese, modificação superficial e propriedades de diversas nanoestruturas de semicondutores. Em particular, calcogenetos metálicos tais como ZnE (E= O, S, Se) e LnS (Ln= Eu e Er) foram investigados.

O primeiro capítulo consiste numa revisão da literatura de trabalhos recentes na química e propriedades fundamentais de nanoestruturas de semicondutores. Esta introdução privilegia o trabalho relacionado directamente com os sistemas descritos nos capítulos subsequentes.

A química de nanopartículas de ZnO e os seus análogos dopados com iões de metais de transição foi investigado no capítulo 2. Estudos posteriormente incluíam a investigação de métodos de modificação superficial, tais como nanocompósitos de base polimérica por polimerização *in situ* por miniemulsão. Estes estudos, combinado com estudos ópticos e magnéticos, foram relevantes para compreender e localizar os iões dopantes na matriz do ZnO.

No capítulo 3 descreve-se a preparação de complexos de bis-dialquilditiocarbamato e bis-dialquildisselenocarbamato de tris-aminozinco (II), no sentido de serem investigados como precursores unimoleculares na síntese de nanoestruturas de ZnS e ZnSe. Esta investigação foi conduzida de modo a obter nanoestruturas utilizando um método que permite controlar as fases cristalinas e, as propriedades morfológicas e ópticas.

No capítulo 4 expõe-se a síntese de complexos de ditiocarbamato de vários lantanídeos, que foram posteriormente utilizados como precursores para a preparação de nanopartículas de sulfuretos de lantanídeos, nomeadamente EuS e ErS. Foi investigada a inserção das nanopartículas de EuS em diversas matrizes poliméricas. Estudos de polimerização *in situ* por miniemulsão que conduziram à formação de emulsões estáveis compostas por nanopartículas compósitas contendo a fase semicondutora e polímero foram analisados. A influência de vários parâmetros experimentais nas características finais das nanopartículas foi investigada, particularmente nas propriedades morfológicas e magnéticas.

As investigações descritas no capítulo 5 focaram o uso de óleos vegetais como solventes na produção nanopartículas de ZnSe e ZnSe modificadas superficialmente com ZnS. O intuito deste trabalho foi o desenvolvimento de um método alternativo e verde para a síntese de nanopartículas de semicondutores núcleo/corão. As nanoestruturas obtidas por este método foram comparadas com as obtidas por solventes de ponto de ebulição elevado convencionais. As nanopartículas de ZnSe preparadas foram modificadas com uma segunda fase semicondutora (ZnS), a fotoluminescência bem como a sua composição à superfície, antes e após revestimento foram estudadas.

keywords

Nanoparticle, semiconductor, chalcogenide, nanocomposite, surface modification.

abstract

This thesis describes new research on the synthesis, surface chemical modification and properties of several semiconductor nanostructures. In particular metal chalcogenide nanoparticles such as ZnE (E= O, S, Se) and LnS (Ln= Eu and Er) have been investigated.

The first chapter consists on a literature review of recent work on the chemistry and fundamental properties of semiconductor nanostructures. This introduction has privileged work directly related to the systems described in the following chapters.

The chemistry of ZnO nanoparticles and their transition metal doped analogues was investigated in chapter 2. Subsequent studies were made on surface modification methods, such as the synthesis of polymer based nanocomposites by *in situ* miniemulsion polymerization. These studies, together with the optical and magnetic characterization, have been relevant to understand the localization of the dopant ions on the ZnO host.

In chapter 3, complexes of bis-dialkyldithiocarbamate and bis-dialkyldisselenocarbamate of tris-aminozinc (II) were prepared with the aim of being used as single-source precursors for the synthesis of ZnS and ZnSe nanostructures. This research was conducted to obtain nanostructures using a method that allows control over their crystalline phases and, morphological and optical properties.

In chapter 4 various lanthanide dithiocarbamate complexes were investigated as single-molecule precursors for the preparation of lanthanide sulfide nanoparticles, specifically for EuS and ErS materials. The insertion of EuS nanoparticles into various polymer matrices was investigated. Miniemulsion *in situ* polymerization was used to form stable emulsions composed of composite nanoparticles containing a semiconductor phase and a polymer. The influence of various experimental parameters was investigated on the final characteristics of the nanoparticles, particularly on the morphological and magnetic properties.

The research described in chapter 5 has focused on the use of vegetable oils as solvents to produce ZnSe and ZnS-capped ZnSe nanoparticles. The aim of this work was to develop an alternative *green* method to synthesize core/shell semiconductor nanoparticles. The nanostructures obtained by this method were characterized and their properties were compared to those obtained in conventional high-boiling point solvents. The as prepared ZnSe nanoparticles were then modified with a second semiconductor phase (ZnS) and the photoluminescence and surface nature, before and after surface modification, were investigated.

Índice

Índice	IX
Índice de Figuras	XII
Índice de Tabelas	XX
Abreviaturas e Símbolos	XXII
1. Introdução	-1-
1.1 Porquê Nano?	-3-
1.2 O que são nanomateriais?	-7-
1.2.1 Propriedades ópticas e estruturais de nanomateriais semicondutores	-13-
1.3 Métodos de síntese de nanocristais de semicondutores	-17-
1.3.1 Métodos de precipitação controlada	-17-
1.3.2 Decomposição térmica de precursores moleculares	-20-
1.4 Modificação superficial de nanocristais de semicondutores	-27-
1.4.1 Reacções com troca de ligandos	-29-
1.4.2 Revestimento com outra fase semicondutora	-30-
1.4.3 Capsulação numa matriz polimérica	-33-
1.5 Enquadramento e objectivos deste trabalho	-37-
1.6 Referências	-39-
2. Nanoestruturas de ZnO dopado com iões de metais de transição	-49-
2.1 Introdução	-51-
2.2 Nanoestruturas de ZnO dopado com iões de metais de transição do bloco- <i>d</i>	-54-
2.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO:MT	-55-
2.2.2 Modificação superficial de nanopartículas dopadas de ZnO	-65-
2.2.2.1 Nanoestruturas ZnO:MT/ZnSe	-65-
2.2.2.2 Nanocompósitos de ZnO:MT e polímero	-68-
2.3 Nanoestruturas de ZnO dopado com lantanídeos	-71-
2.3.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO:Ln	-72-
2.3.2 Modificação superficial de nanopartículas de ZnO:Ln	-81-
2.3.2.1 Nanoestruturas ZnO:Ln/ZnSe	-81-
2.3.2.2 Nanocompósitos de ZnO:Ln e polímero	-85-
2.4 Conclusão	-88-
2.5 Referências	-89-

índice (cont.)

3. Nanoestruturas híbridas contendo ZnE (E=S, Se)	-95-
3.1 Introdução	-97-
3.2 Síntese e caracterização de bis-dialquilditiocarbamato e bis-dialquildisselenocarbamato de tris-aminozinco (II)	-100-
3.3 Síntese e caracterização de nanoestruturas de ZnS por decomposição térmica de precursores unimoleculares	-106-
3.3.1 Propriedades estruturais	-106-
3.3.2 Propriedades ópticas	-114-
3.3.3 Propriedades morfológicas	-120-
3.4 Nanoestruturas de ZnSe por decomposição térmica do precursor unimolecular	-124-
3.5 Conclusão	-128-
3.6 Referências	-129-
 4. Nanoestruturas de sulfuretos de lantanídeos	 -135-
4.1 Introdução	-137-
4.2 Síntese e caracterização de dietilditiocarbamatos de lantanídeo (III)	-140-
4.3 Nanoestruturas de sulfureto de Eu (II)	-143-
4.3.1 Propriedades ópticas	-146-
4.3.2 Propriedades estruturais e de superfície	-148-
4.3.3 Propriedades morfológicas	-154-
4.3.4 Propriedades magnéticas	-162-
4.4 Nanoestruturas de sulfureto de Er (II)	-168-
4.4.1 Propriedades ópticas	-170-
4.4.2 Propriedades estruturais e de superfície	-171-
4.4.3 Propriedades morfológicas	-175-
4.4.4 Propriedades magnéticas	-177-
4.5 Conclusão	-179-
4.6 Referências	-181-
 5. Desenvolvimento de uma Química Verde na síntese de nanocristais de ZnSe	 -185-
5.1 Introdução	-187-
5.2 Nanoestruturas de ZnSe sintetizadas em solventes de origem sintética	-190-
5.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnSe	-190-
5.2.2 Modificação superficial de nanopartículas de ZnSe com ZnS	-194-

índice (cont.)	
5.3 Nanoestruturas de ZnSe sintetizados em óleos de origem vegetal	-196-
5.3.1 Caracterização dos óleos vegetais	-196-
5.3.2 Nanoestruturas de ZnSe/ZnS	-199-
5.3.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnSe	-199-
5.3.2.2 Decomposição térmica de precursores $[Zn(en)_3][Et_2dtc]_x$	-208-
5.3.2.3 Modificação superficial de nanopartículas de ZnSe com ZnS	-209-
5.4 Conclusão	-217-
5.5 Referências	-218-
6. Experimental	-223-
6.1 Introdução	-226-
6.2 Reagentes	-227-
6.3 Procedimentos experimentais das sínteses químicas	-230-
6.3.1 Síntese dos precursores	-230-
6.3.1.1 Dialquilditiocarbamatos de zinco (II)	-230-
6.3.1.2 bis-Dialquilditiocarbamato de trisaminozinco (II)	-230-
6.3.1.3 bis-Dialquildisselenocarbamatos de trisaminozinco (II)	-231-
6.3.1.4 Dietilditiocarbamato de lantanídeos (III)	-231-
6.3.1.5 Linoleato de zinco (II)	-231-
6.3.2 Síntese e modificação superficial das nanoestruturas	-232-
6.3.2.1 ZnO dopado	-232-
6.3.2.2 ZnS	-232-
6.3.2.3 EuS	-233-
Pirólise a seco de $[Eu(Et_2dtc)_3phen]$	-233-
6.3.2.4 ErS	-234-
6.3.2.5 ZnSe	-234-
ZnSe/ZnS	-235-
6.3.2.6 Síntese dos nanocompósitos polímero/NPs	-235-
6.3.2.7 Transesterificação dos óleos vegetais	-236-
6.3.3 Técnicas e métodos de caracterização	-237-
Instrumentação	-237-
6.4 Referências	-241-
Anexos	-243-
Índice Remissivo	-249-

índice de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1 – Imagem descritiva da comparação de tamanhos da altura média de um ser humano (1.75 m) até ao diâmetro de um átomo de hidrogénio (0.1 nm)	-4-
Figura 1.2 – Fotografia (esquerda), imagem de SEM (direita, cima) e esquema (direita, baixo) de uma folha da flor de lótus	-6-
Figura 1.3 – Imagem de SEM de uma microestrutura de uma diatomácea siliciosa, <i>Cymbella Mexicana</i>	-7-
Figura 1.4 - Esquema representativo da densidade de estados de átomos isolados e semicondutores macro- e nanocristalinos. ⁵	-8-
Figura 1.5 – Evolução da DOS com a redução da dimensionalidade da estrutura de 3D (material macrocristalino) a 0D (QD). A DOS de um QD ideal é discreto como num átomo	-9-
Figura 1.6 - Evolução do hiato óptico de um semiconductor com a variação do tamanho de partícula e QDs de CdSe com tamanho de partícula crescente	-11-
Figura 1.7 – Esquema de uma morfologia tipo: a) nanoplaqueta e b) nanofibra	-12-
Figura 1.8 – Espectros ópticos de absorção de NPs de CdS e ZnS demonstrando o desvio do hiato óptico com o aumento de tamanho de partícula. ⁵	-14-
Figura 1.9 – Difractogramas de raios-X de pós de CdS nano- e macrocristalino. ⁵	-16-
Figura 1.10 – Espectros ópticos (absorção e emissão) de uma solução coloidal de CdS nanométrico. ^{8,30}	-18-
Figura 1.11 – Representação esquemática da diferença entre o amadurecimento de Ostwald e a aglomeração de nanopartículas	-19-
Figura 1.12 - Representação esquemática do processo de crescimento de nanopartículas pela decomposição térmica de precursores moleculares. ⁵	-21-
Figura 1.13 – Espectros ópticos de absorção de NPs de CdSe, dispersas em <i>n</i> -hexano, com tamanho variando entre os 1.2-11.5 nm. ⁷	-22-
Figura 1.14 – Imagens de TEM de NPs de ZnO com o modelo representativo correspondente à morfologia de partícula. ³⁷	-23-
Figura 1.15 – Imagens de TEM (esquerda e direita, cima) e SEM de alta resolução (direita, baixo) de nanoestruturas de CdSe/CdS e a sua auto-organização em estruturas organizadas. ⁴⁰	-24-
Figura 1.16 – Representação esquemática de um mecanismo de molde para o crescimento de nanopartículas em sistemas com apenas um surfactante, nomeadamente, TOPO e HDA. ⁴³	-25-
Figura 1.17 – Imagens de TEM de NPs de EuS com diferentes morfologias. ⁵⁶	-26-
Figura 1.18 - Imagens de TEM que demonstram a evolução de morfologia e tamanho das NPs de ZnO (escala=100nm). ⁶¹	-27-
Figura 1.19 – Representação esquemática de diversos métodos de modificação superficial de NPs. ⁶⁴	-28-
Figura 1.20 – Representação esquemática do diagrama de energia de uma nanoestrutura núcleo/corona CdSe/ZnS	-31-

índice de figuras (cont.)

Figura 1.21 – Espectros ópticos de absorção (esquerda) e fotoluminescência (direita) de nanoestruturas de CdSe e CdSe/ZnS com tamanho crescente (a→d). ⁹⁵	-32-
Figura 1.22 – Representação esquemática da polimerização em miniemulsão	-35-
 <i>Capítulo 2</i>	
Figura 2.1 – Síntese de NPs de ZnO:Co 5%: a) antes (solução de Co(II)+Zn(II) inicial, b) durante c) após a síntese e d) colóide de NPs de ZnO puro	-55-
Figura 2.2 – Espectros ópticos de absorção de: a) ZnO:Mn 5% variando a razão [base]/[Zn ²⁺] e b) ZnO:Co 5% variando a temperatura de síntese	-56-
Figura 2.3 – Pormenor dos espectros ópticos de absorção de: a) ZnO dopados com diversos MT e b) ZnO:Co e respectivo sal de partida	-57-
Figura 2.4 – Imagens de TEM de a) ZnO:Co; b) ZnO:Mn; c) ZnO:Ni e d) ZnO:Cu, todos com 2% de dopagem nominal. No gráfico inserido encontra-se a difracção de electrões das NPs de ZnO:Co	-59-
Figura 2.5 – Imagens de TEM de NPs de ZnO:Mn com: a) 5% e b) 10% de dopagem nominal	-61-
Figura 2.6 – Difractograma de raios-X de pós de ZnO dopado com: a) Mn ²⁺ e b) Co ²⁺ (5 e 10% dopagem nominal)	-63-
Figura 2.7 – Espectros de IV das NPs de ZnO:Co 2% e do Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O	-64-
Figura 2.8 – Espectro de EPR dos NCs de ZnO:Mn: a) 5% e b) 10%	-64-
Figura 2.9 – Espectro de EPR de NCs de ZnO:Co 5%	-65-
Figura 2.10 – Esquema de reacção de ZnO:MT com TOPSe	-66-
Figura 2.11 – Espectros ópticos de absorção das amostras obtidas pela reacção de ZnO:Co 5% com TOPSe. TEM de ZnO:Co/ZnSe após 20 min. de reacção (imagem inserida)	-67-
Figura 2.12 – Difractograma de raios-X de pós do ZnO:Co 5%/ZnSe após 20 min de reacção. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe, ficha ICCDPDF nº04-009-7657	-67-
Figura 2.13 – Espectros de EPR de ZnO:Co 5% e ZnO:Co 5%/ZnSe	-69-
Figura 2.14 – Imagem de TEM do NCmp de PS/ZnO:Co 5%	-69-
Figura 2.15 – Espectro óptico de absorção de NPs de ZnO:Co 5% e PS/ZnO:Co 5%	-70-
Figura 2.16 – Difractograma de raios-X de pós do NCmp de PS/ZnO:Co 5%	-70-
Figura 2.17 – Espectro de EPR de ZnO:Co 5% e PS/ZnO:Co 5%	-73-
Figura 2.18 – Espectros ópticos de absorção de ZnO:Eu 5% logo após a síntese (vermelho) e 21 dias depois, a T=20°C (verde) e a T=0°C (azul). No gráfico inserido temos a evolução do crescimento das NPs com o tempo, determinado pela equação de Brus (equação 1.1)	-74-

índice de figuras (cont.)

Figura 2.19 – Imagens de TEM de ZnO dopado: a) ZnO:Tb 10% na forma coloidal; b) ZnO:Tb 10% após precipitação e lavagem com acetato de etilo; c) ZnO:Eu 10% na forma coloidal e d) ZnO:Er 10% na forma coloidal, no gráfico inserido encontra-se uma imagem de difracção de electrões da mesma amostra	-74-
Figura 2.20 – Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnO:Tb 10 e 20% de dopagem	-76-
Figura 2.21 – Espectros de PL de NCs de ZnO:Sm obtidos a 14K: a) $\lambda_{exc}=325$ nm e b) $\lambda_{exc}=488$ nm	-78-
Figura 2.22 – Espectro de PL de NCs de ZnO:Eu ($\lambda_{exc}=465$ nm)	-79-
Figura 2.23 – Espectros de PL de NCs de ZnO:Tb com 2% (azul), 4% (preto) e 10% (vermelho) de dopagem, a 14K, obtidos a $\lambda_{exc}=325$ nm	-79-
Figura 2.24 – Espectros de PL de NCs de ZnO:Tb 10%, a 14K, obtidos a: a) $\lambda_{exc}=325$ nm e b) $\lambda_{exc}=488$ nm	-80-
Figura 2.25 – Espectro de PL de NCs de ZnO:Er 20%, a 14K, obtidos a: a) $\lambda_{exc}=325$ nm e b) $\lambda_{exc}=488$ nm	-81-
Figura 2.26 – Espectro de PL de NPs de ZnO:Er, a T=7K, ($\lambda_{exc}=488$ nm)	-82-
Figura 2.27 – Evolução da cor durante a reacção de ZnO:Tb 10% com TOPSe	-83-
Figura 2.28 - Espectros ópticos de absorção, à temperatura ambiente, de NCs de ZnO:Tb 10% tratados com TOPSe para diferentes tempos de reacção	-82-
Figura 2.29 – Difractograma de raios-X de pós de ZnO:Tb 10% após um tratamento de TOPSe, às 0, 4 e 8h de reacção. As barras verticais representam as difracções da fase hexagonal do ZnO (preto) e da fase cúbica do ZnSe (laranja), ficha ICCDPDF nº04-009-7657 e nº04-007-9955, respectivamente	-83-
Figura 2.30 – Espectro de PL obtido a 7 K com excitação acima do hiato óptico (325 nm) para os NCs de ZnO:Tb 10%/ZnSe ao fim de 10 min. No gráfico inserido, espectro PL da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb ³⁺	-84-
Figura 2.31 – Imagem de TEM de NPs de ZnO:Tb 10%/ZnSe	-84-
Figura 2.32 - Imagem de TEM (esquerda) e SEM (direita) do NCmp de PS/ZnO:Er	-86-
Figura 2.33 – Espectros de reflectância difusa no visível do NCmp de PS/ZnO:Er, NPs de ZnO:Er e acetato de Er(III)	-86-
Figura 2.34 – Espectro de PL do NCmp de PS/ZnO:Er, ($\lambda_{exc}=325$ nm)	-87-

Capítulo 3

Figura 3.1 – Estruturas cristalinas de ZnS (a) blenda de zinco e (b) wurtzite	-99-
Figura 3.2 – Estrutura cristalina do complexo $[Zn(en)_3](Et_2dtc)_2$. ²⁶	-107-
Figura 3.3 - Análise termogravimétrica (TGA), sob fluxo de N ₂ , de precursores de $[Zn(amina)_x](dtc)_2$: a) Varia o tipo de amina; b) Varia o tipo de ditiocarbamato.	-109-

índice de figuras (cont.)

Figura 3.4 – Difractogramas de raios-X de pós de nanoestruturas de ZnS obtidas em diferentes solventes. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica (laranja) e hexagonal (azul) do ZnS, ficha ICDDPDF n°01-079-0043 e n°01-080-0007, respectivamente	-108-
Figura 3.5 – Difractogramas de raios-X de pós do produto de decomposição de vários precursores do tipo $[Zn(amina)_x][Et_2dtc)_2]$. As barras verticais representam as difracções associadas à fase hexagonal do ZnS (ficha ICDDPDF n°01-080-0007)	-108-
Figura 3.6 – Representação esquemática do mecanismo de SCMT. ³³	-110-
Figura 3.7 – Difractogramas de raios-X de pós, a baixos ângulos, das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição de vários precursores do tipo $[Zn(amina)_x][Et_2dtc)_2]$	-110-
Figura 3.8 – Representação esquemática das nanoplaquetas híbridas de ZnS e aminas	-111-
Figura 3.9 - Análise termogravimétrica (TGA), sob fluxo de N_2 , das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição do precursor $[Zn(deta)_2](Et_2dtc)_2$	-112-
Figura 3.10 – Difractogramas de raios-X de pós em função da temperatura, das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição do precursor $[Zn(deta)_2](Et_2dtc)_2$ a 150°C. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica (preto) e hexagonal (vermelho) do ZnS, ficha ICDDPDF n°01-079-0043 e n°01-080-0007, respectivamente. As setas indicam picos do porta-amostra de Pt	-113-
Figura 3.11 - Espectros de IV, em função da temperatura, das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição do precursor $[Zn(en)_3](Et_2dtc)_2$ a 150°C	-114-
Figura 3.12 - Espectro óptico de absorção de NPs de ZnS sintetizadas a partir dos precursores $Zn(MeHxdtc)_2$ e $[Zn(en)_3](MeHxdtc)_2$, a 150°C, em OL	-115-
Figura 3.13 - Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnS sintetizadas a partir dos precursores $Zn(MeHxdtc)_2$, $[Zn(en)_3](MeHxdtc)_2$ e $Zn(MeHxdtc)_2$ com 3 equivalentes de etilenodiamina, a 150°C, em OL	-116-
Figura 3.14 – Espectros ópticos de absorção de ZnS resultantes da decomposição de $[Zn(en)_3](Et_2dtc)_2$, em OL, a várias temperaturas	-117-
Figura 3.15 – Espectros ópticos de absorção das nanoestruturas de ZnS obtidas por decomposição de vários precursores a $T < 150^\circ C$	-118-
Figura 3.16 – Espectros ópticos de absorção de diversos precursores a $T = 200^\circ C$: a) variando o ditiocarbamato e b) variando o grupo amina	-118-
Figura 3.17 - Imagens de AFM das nanoplaquetas de ZnS, evidenciando a sua espessura de cerca de 2.5-3 nm	-120-
Figura 3.18 – Imagem de TEM das nanoestruturas obtidas pela decomposição do precursor $[Zn(dap)_3](Et_2dtc)_2$, a 150°C e em OL: a) Imagem em campo escuro de uma nanoplaqueta; b) Difracção de electrões; c) Imagem de alta resolução das NPs de ZnS provenientes da nanoplaqueta	-121-

índice de figuras (cont.)

Figura 3.19 – Imagem de TEM de nanoplaquetas de ZnS obtidas a partir de $[\text{Zn}(\text{deta})_2](\text{Et}_2\text{dtc})_2$, a 150°C, e inserido o padrão de SAED	-122-
Figura 3.20 – Espectro óptico de absorção das NPs de ZnSe	-125-
Figura 3.21 – Espectros electrónico e de fotoluminescência, ao longo do tempo, de NCs de ZnSe: a) sintetizados por Hines e Guyot Sionnest ⁹ e b) sintetizados por Chen <i>et al.</i> ⁶⁰	-137-
 <i>Capítulo 4</i>	
Figura 4.1 – Estrutura do complexo $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$ (esquerda) e $[\text{Eu}(\text{Bu}_2\text{dtc})_3(\text{phen})]$ (direita). ^{11,52}	-140-
Figura 4.2 – Fotografia de amostras de NPs de EuS em tolueno (esquerda) e NCmp de PS/EuS em água (direita)	-145-
Figura 4.3 - Curva termogravimétrica dos precursores: a) $\text{Eu}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{phen})$ e b) $\text{Eu}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{bipy})$, sob N_2	-146-
Figura 4.4 – Espectro óptico de absorção das NPs de EuS, do NCmp de PS/EuS e dos precursores $\text{Eu}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{phen})$ e $\text{Eu}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{bipy})$. Na fotografia inserida encontra-se o NCmp em pó e disperso em água e no gráfico inserido, um pormenor do espectro óptico de absorção	-147-
Figura 4.5 – Difractograma de raios-X de pós das nanoesferas de EuS (roxo) e NCmp de PS/EuS (rosa). As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do EuS (ficha ICDDPDF nº 00-003-0648). No gráfico inserido encontra-se o SAED das NPs e uma fotografia das NPs dispersas em tolueno e o NCmp em pó	-148-
Figura 4.6 – Espectros de IV de NPs de EuS/OL e do NCmp de PS/EuS	-149-
Figura 4.7 - Espectros de IV e de ATR-IV das NPs de EuS/OL	-150-
Figura 4.8 – Espectros de XPS de NPs de EuS	-151-
Figura 4.9 – Espectros de XPS da mistura de EuS e Eu_2O_3 macrocristalino	-152-
Figura 4.10 - Espectro de XPS de NCmp de PS/EuS.	-153-
Figura 4.11 – Histograma do tamanho das NPs de EuS: a) nanoesferas e b) nanocubos	-154-
Figura 4.12 – Imagens de TEM de NPs de EuS: a) nanoesferas, b) HRTEM das nanoesferas, c) nanocubos e d) HRTEM dos nanocubos	-154-
Figura 4.13 – Imagens de TEM de micropartículas formadas utilizando como iniciador KPS	-156-
Figura 4.14 – Imagens de TEM de NCmp de PS/EuS (ensaio Sty6)	-157-
Figura 4.15 – Imagens de TEM de PS/EuS (ensaio Sty1): polímero livre (esquerda) e NCmp PS/EuS (direita)	-158-
Figura 4.16 – Histograma de NPs de EuS e das NPs de EuS incorporadas no NCmp de PS/EuS (ensaio Sty1)	-158-
Figura 4.17 – Imagem de TEM do material obtido a) após a polimerização de PS na presença dos nanocubos de EuS e b) nanocubos originais de EuS	-159-

índice de figuras (cont.)

Figura 4.18 – Imagens de microscopia do NCmp PS/EuS (ensaio Sty9): (a- c) de TEM e (d) de SEM	-160-
Figura 4.19 – Imagens de TEM do NCmp PS/EuS obtido por microemulsão diferencial (ensaio Sty10)	-160-
Figura 4.20 – Curva de susceptibilidade magnética dc, ZFC e FC, para as NPs de EuS	-162-
Figura 4.21 – Curva de susceptibilidade magnética dc, ZFC e FC, para o NCmp PS/EuS	-163-
Figura 4.22 - Curvas de susceptibilidade ac a) em-fase e b) fora-de-fase das NPs de EuS	-163-
Figura 4.23 – Curvas de susceptibilidade ac a) em-fase e b) fora-de-fase do NCmp de EuS	-164-
Figura 4.24 – Curva de magnetização, para várias temperaturas, das NPs de EuS e respectivas representações gráficas de Arrot à direita	-164-
Figura 4.25 - Curva de magnetização, para várias temperaturas, do NCmp de PS/EuS e respectivas representações gráficas de Arrot à direita	-165-
Figura 4.26 – Curva termogravimétrica dos precursores: a) $\text{Er}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{bipy})$ sob N_2 e ao ar e b) $\text{Er}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{phen})$ sob N_2	-168-
Figura 4.27 – Espectros electrónico de UV/vis (esquerda) e reflectância difusa (direita) do precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$ e das NPs de ErS sintetizadas a duas temperaturas distintas	-169-
Figura 4.28 - Difractograma de raio-X de pós das NPs de ErS, sintetizadas a duas temperaturas distintas. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ErS (ficha ICDDPDF nº 04-006-5295)	-170-
Figura 4.29 – Difractograma de raios-X de pós das NPs sintetizadas a 200°C. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do Er_2O_3 (ficha ICDDPDF nº 04-010-0042) (preto), ErS (ficha ICDDPDF nº 04-006-5295) (vermelho) e à fase hexagonal do Er_2O_3 (ficha ICDDPDF nº 04-008-6597) (amarelo)	-170-
Figura 4.30 – Espectro de IV de NPs de ErS/OL	-171-
Figura 4.31 - Espectros de IV e de ATR-IV das NPs de ErS/OL	-172-
Figura 4.32 – Espectros de XPS das NPs de ErS	-172-
Figura 4.33 – a) Imagem de TEM com imagem inserida da difracção de electrões e b) Histograma do tamanho das NPs de ErS	-173-
Figura 4.34 - Susceptibilidade magnética χ das NPs de ErS (escala à esquerda) e o seu inverso (escala à direita). Ajuste da lei de Curie-Weiss a $T > 40\text{K}$, ajuste da dependência da temperatura esperada para Er^{3+} dada pela Equação 4.5 considerando $\theta=0$ e deixando θ como um parâmetro livre, e ajuste da dependência da temperatura na susceptibilidade esperada para $T_m^{3+ 82}$	-176-
Figura 4.35 – Curva de magnetização a temperaturas seleccionadas. As linhas representam os ajustes à lei de Brillouin para iões de Er^{3+} e iões livres de Er^{3+} a 2 K	-176-

índice de figuras (cont.)

Capítulo 5

Figura 5.1 – Espectros ópticos de absorção das NPs de ZnSe sintetizadas com diferentes solventes e a diferentes temperaturas	-192-
Figura 5.2 – Imagens de SEM da amostra contendo NPs de ZnSe, sintetizadas utilizando a oleilamina como solvente, a 300°C	-192-
Figura 5.3 - Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe sintetizadas em oleilamina, a 300°C. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe (cinza) e à fase hexagonal do ZnS (vermelho), ficha ICDDPDF n°04-009-7657 e n°01-080-0007, respectivamente	-193-
Figura 5.4 - Difractograma de raios-X de pós, efectuado logo após a síntese e após 7 meses, de NPs de ZnSe sintetizadas em oleilamina, a 300°C	-194-
Figura 5.5 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe antes e depois de serem revestidas por ZnS	-195-
Figura 5.6 – Reacção de transesterificação	-197-
Figura 5.7 – Composição química dos óleos vegetais	-198-
Figura 5.8 - Estruturas cristalinas de ZnSe (a) <i>wurtzite</i> e (b) blenda de zinco	-200-
Figura 5.9 – Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim e ZnLin ₂ . As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe, ao ZnSt ₂ , ZnLin ₂ e ZnOl ₂ , ficha ICDDPDF n°04-009-7657, n°00-055-1618, n°00-055-1620 e n°00-055-1619	-201-
Figura 5.10 – Difractograma de raios-X de pós de ZnSe antes e após tratamento com óleo de amendoim e NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim	-202-
Figura 5.11 – Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim (Registo depois da síntese e após 7 meses de síntese). As barras verticais representam os picos de difracção associados ao ZnSeO ₄ , ficha ICDDPDF n°00-019-1475	-203-
Figura 5.12 – Imagens de TEM das NPs de ZnSe preparadas em diversos óleos vegetais: a) azeite, b) amendoim; c) soja; d) girassol e e) milho	-203-
Figura 5.13 – Espectros ópticos de absorção das NPs de ZnSe obtidas em óleos vegetais	-205-
Figura 5.14 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe preparadas utilizando óleo de girassol e óleo de girasol simulado	-206-
Figura 5.15 – Espectros ópticos de absorção e fotoluminescência de NPs de ZnSe sintetizadas em a) azeite e b) óleo de girassol	-207-
Figura 5.16 – Difractogramas de raios-X de pós da decomposição de vários precursores unimoleculares utilizando óleo de girassol. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica e hexagonal do ZnS, ficha ICDDPDF n°01-079-0043 e n°01-080-0007, respectivamente	-209-
Figura 5.17 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe antes e após serem revestidas por ZnS	-210-

índice de figuras (cont.)

Figura 5.18 – Espectros ópticos de absorção e fotoluminescência de NPs de ZnSe e ZnSe/ZnS sintetizadas em a) azeite e b) óleo de girassol	-211-
Figura 5.19 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim, imediatamente após a síntese e 7 meses depois	-212-
Figura 5.20 - Imagens de TEM das nanoestruturas de ZnSe/ZnS em: a) azeite e b) óleo de girassol	-213-
Figura 5.21 - Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe e ZnSe/ZnS, sintetizadas em óleo de amendoim. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe (preto) e à fase hexagonal do ZnS (cinza), ficha ICDDPDF nº04-009-7657 e nº01-080-0007, respectivamente	-214-
Figura 5.22 – Espectros de XPS das nanoestruturas <i>ZnSe-1</i> e <i>ZnSe/ZnS-1</i>	-215-
Figura 5.23 – Espectros de XPS das nanoestruturas <i>ZnSe-2</i> e <i>ZnSe/ZnS-2</i>	-216-

índice de tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1 – Valores de hiato óptico e raio do excitão de Bohr para vários semicondutores macrocristalinos	-11-
---	-------------

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Cor apresentada pelas soluções iões de MT e após incorporação do MT no ZnO (colóides)	-58-
Tabela 2.2 - Dependência do tamanho de partícula com a percentagem inicial de dopante na solução reaccional	-61-

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Aminas e iões ditiocarbamato utilizados na síntese dos complexos bis-dialquilditiocarbamatos de tris aminozinco (II)	-101-
Tabela 3.2 - Dados analíticos e vibracionais dos precursores. ^{a,b}	-103-
Tabela 3.3 - Dados de espectroscopia de RMN ¹ H dos precursores	-104-
Tabela 3.4 – Distâncias interlamelares das nanoplaquetas	-112-
Tabela 3.5 – Espessura das nanoplaquetas estimadas pela Equação 3.2	-119-
Tabela 3.6 - Cálculos e medidas de tamanho de partícula de diversas nanopartículas de ZnS	-123-
Tabela 3.7 – Hiato óptico (E_g) e desvio de E_g de nanoestruturas de ZnE (E=S, Se), relativamente ao E_g do material macrocristalino	-127-

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Dados relativos à análise elementar dos complexos sintetizados	-141-
Tabela 4.2 - Bandas vibracionais características dos precursores do tipo $[Ln(Et_2dtc)_3phen]$ e $[Ln(Et_2dtc)_3bipy]$	-142-
Tabela 4.3 – Concentrações atómicas de cada elemento nas NPs de EuS	-151-
Tabela 4.4 - Concentrações atómicas de cada elemento na mistura EuS/Eu ₂ O ₃ S macrocristalina	-152-
Tabela 4.5 – Parâmetros experimentais na polimerização por miniemulsão do estireno (Sty)	-155-
Tabela 4.6 - Parâmetros experimentais na polimerização por miniemulsão do <i>t</i> -acrilato de butilo (tBu)	-156-
Tabela 4.7 – Distâncias interplanares calculadas e obtidas pelas fichas ICCDPDF(e as suas respectivas intensidades)	-174-

Capítulo 5

Tabela 5.1 – Composição química dos óleos vegetais determinada por GC e valores citados na literatura. ³⁹	-198-
---	--------------

índice de tabelas (cont.)	Tabela 5.2 – Diâmetro das NPs de ZnSe consoante o óleo vegetal utilizado	-204-
	Tabela 5.3 – Diâmetro médio das NPs de ZnSe calculado a partir dos espectros ópticos de absorção	-206-
	Tabela 5.4 - Diâmetro das NPs de ZnSe e ZnSe/ZnS consoante o óleo vegetal utilizado	-213-
	Tabela 5.5 - Concentrações atômicas de cada elemento nas nanoestruturas de ZnSe e ZnSe/ZnS	-216-

abreviaturas e símbolos

Ac	lão acetato
AFM	Microscopia de força atómica (do inglês <i>atomic force microscopy</i>)
AIBN	2-2'-Azobis(isobutironitrilo)
B	Largura a meia altura do pico de difracção
b	Largura natural do pico de difracção devido ao instrumento
bipy	bipiridil
c-ZnS	Sulfureto de zinco de fase cristalina cúbica
d	Diâmetro da nanopartícula
dap	1,2-diaminopropano
deta	Dietilenotriamina
DLS	Dispersão dinâmica de luz
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSs	Semicondutores magnéticos diluídos (do inglês <i>diluted magnetic semiconductors</i>)
DOS	Densidade de estados
DRX	Difracção de raios-X de pós
dsc	lão disselenocarbamato
dtc	lão dietilditiocarbamato
e	Carga do electrão
EDXS	Espectroscopia de dispersão de energia de raios X (do inglês <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E _g	Energia do hiato óptico
en	Etilenodiamina
EPR	Ressonância paramagnética electrónica (do inglês <i>electronic paramagnetic resonance</i>)
Et	Grupo etilo
FAME	Percentagem de metilésteres de ácidos gordos (do inglês <i>fatty acid methyl esters</i>)
FC	Field-cooled
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier
GC	Cromatografia gasosa (do inglês <i>gas chromatography</i>)
H _c	Campo coercivo
HD	Hexadecano
HDA	Hexadecilamina
Hx	Grupo hexilo
h-ZnS	Sulfureto de zinco de fase cristalina hexagonal
ICP	Emissão de plasma induzido
IV	Infra-vermelho
KPS	Persulfato de potássio
LbL	Método camada a camada (do inglês <i>layer-by-layer</i>)
LDs	Díodos de laser
LEDs	Díodos emissores de luz
Ln	Lantanídeo
m ₀	Massa do electrão
m _e	Massa efectiva do electrão
Me	Grupo metilo
m _h	Massa efectiva da lacuna

abreviaturas e símbolos (cont.)

KPS	Persulfato de potássio
MOCVD	Deposição de vapor químico metal-orgânico (do inglês <i>metalorganic chemical vapour deposition</i>)
M _r	Remanência
MT	Metal de transição
NCs	Nanocristais
NCmp	Nanocompósito
NPs	Nanopartículas
OA	Octilamina
OCDA	Octadecilamina
OL	Oleilamina
OO-Se	azeite-Se (do inglês <i>olive oil-Se</i>)
phen	1,10-fenantrolina
PL	Fotoluminescência
PS	Poli-estireno
QDs	Pontos quânticos (do inglês <i>Quantum Dots</i>)
QWs	Poço quântico (do inglês <i>Quantum Wells</i>)
r	Raio da nanopartícula
RBS	Espectrometria por retrodispersão de Rutherford (do inglês <i>rutherford backscatering spectrometry</i>)
RMN ¹³ C	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Carbono 13
RMN ¹ H	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Protão 1
SAED	Difracção de electrões de uma área seleccionada (do inglês <i>selected area electron diffraction</i>)
SCMT	Molde molecular com solventes de coordenação (do inglês <i>solvent coordination molecular template</i>)
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
t	Tempo
T	Temperatura
T _B	Temperatura de blocagem
tBu	t-acrilato de butilo
T _c	Temperatura de Curie
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
teta	Trietilenotetramina
T _{ir}	Temperatura de irreversibilidade térmica
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	tetrametiletilenodiamina
TOA	Trioctilamina
TOP	Trioctilfosfina
TOPO	Óxido de trioctilfosfina
TOPS	Sulfureto de trioctilfosfina
TOPSe	Seleneto de trioctilfosfina
UV	Ultravioleta
UV/vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta/ visível
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de raios X (do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

abreviaturas e símbolos (cont.)

ZFC	Zero-field-cooled
ZnLin ₂	Linoleato de zinco
ZnOl ₂	Oleato de zinco
ZnSt ₂	Estearato de zinco
ΔE	Desvio relativamente ao valor de E_g do material macrocristalino
ε	Permitividade
ε_0	Permitividade do vazio
θ_p	Temperatura de Curie extrapolada
d	Desvio químico
λ	Comprimento de onda
ν	Número de onda vibracional
χ'	Susceptibilidade em-fase
χ''	Susceptibilidade fora-de-fase
\hbar	Constante de Planck $h/2\pi$

“A biological system can be exceedingly small. Many of the cells are very tiny, but they are very active; they manufacture various substances; they walk around; they wiggle; and they do all kinds of marvelous things – all on a very small scale. Also, they store information. Consider the possibility that we too can make a thing very small which does what we want – that we can manufacture an object that maneuvers at that level.”

Da palestra “There’s Plenty of Room at the Bottom”, dada por Richard P. Feynman no encontro anual da American Physical Society no Instituto de Tecnologia da Califórnia em Pasadena, CA, a 29 de Dezembro de 1959

Capítulo 1

Introdução

1.1	Porquê Nano?	- 3 -
1.2	O que são nanomateriais?	- 7 -
1.2.1	Propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de semicondutores	- 13 -
1.3	Métodos de síntese de nanocristais de semicondutores	- 17 -
1.3.1	Métodos de precipitação controlada	- 17 -
1.3.2	Decomposição térmica de precursores moleculares	- 20 -
1.4	Modificação superficial de nanocristais de semicondutores	- 27 -
1.4.1	Reacções por troca de ligandos	- 29 -
1.4.2	Revestimento com outra fase semicondutora	- 30 -
1.4.3	Capsulação numa matriz polimérica	- 33 -
1.5	Enquadramento e objectivos deste trabalho de investigação	- 37 -
1.6	Referências	- 39 -

"We are like dwarfs on the shoulders of giants, so that we can see more than they."

Bernard of Chartres, século XII

1.1 Porquê Nano?

O prefixo "*Nano-*", que denota o factor 10^{-9} vezes, tem a sua origem no grego *nanos*, significando anão. O termo é muitas vezes associado com o intervalo de tempo nanosegundo, um bilionésimo de segundo, e na escala de comprimento utiliza-se o termo nanómetro, um bilionésimo de metro ou 10 \AA (Figura 1.1). Não foi há muito tempo que no mundo das moléculas e materiais 1 nm era considerado grande na química enquanto $1 \text{ }\mu\text{m}$ (1000 nm) era considerado pequeno no mundo da engenharia física. Os materiais com dimensões intermédias entre estes limites são normalmente designados por nanomateriais. A Ciência dos nanomateriais tem-se desenvolvido como um dos campos mais excitantes tendo já um grande impacto na tecnologia.

No seu âmbito mais geral, a Nanociência e a Nanotecnologia reúnem visões de fabrico, manipulação e utilização de materiais à nanoescala. No dia 29 de Dezembro de 1959, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, Richard P. Feynman proferiu uma palestra no congresso anual da *American Physical Society* denominada "*There's Plenty of Room at the Bottom*" que se tornou um clássico da ciência do século XX.¹ Nessa palestra apresentou uma visão de extrema miniaturização tecnológica vários anos antes da palavra "chip" entrar no nosso léxico. Ele falou sobre o problema de manipular e controlar objectos à pequena escala. A partir de leis da Física então conhecidas, Feynman idealizou uma tecnologia utilizando as ferramentas da natureza, fabricando nano-objectos átomo por átomo ou molécula por molécula.

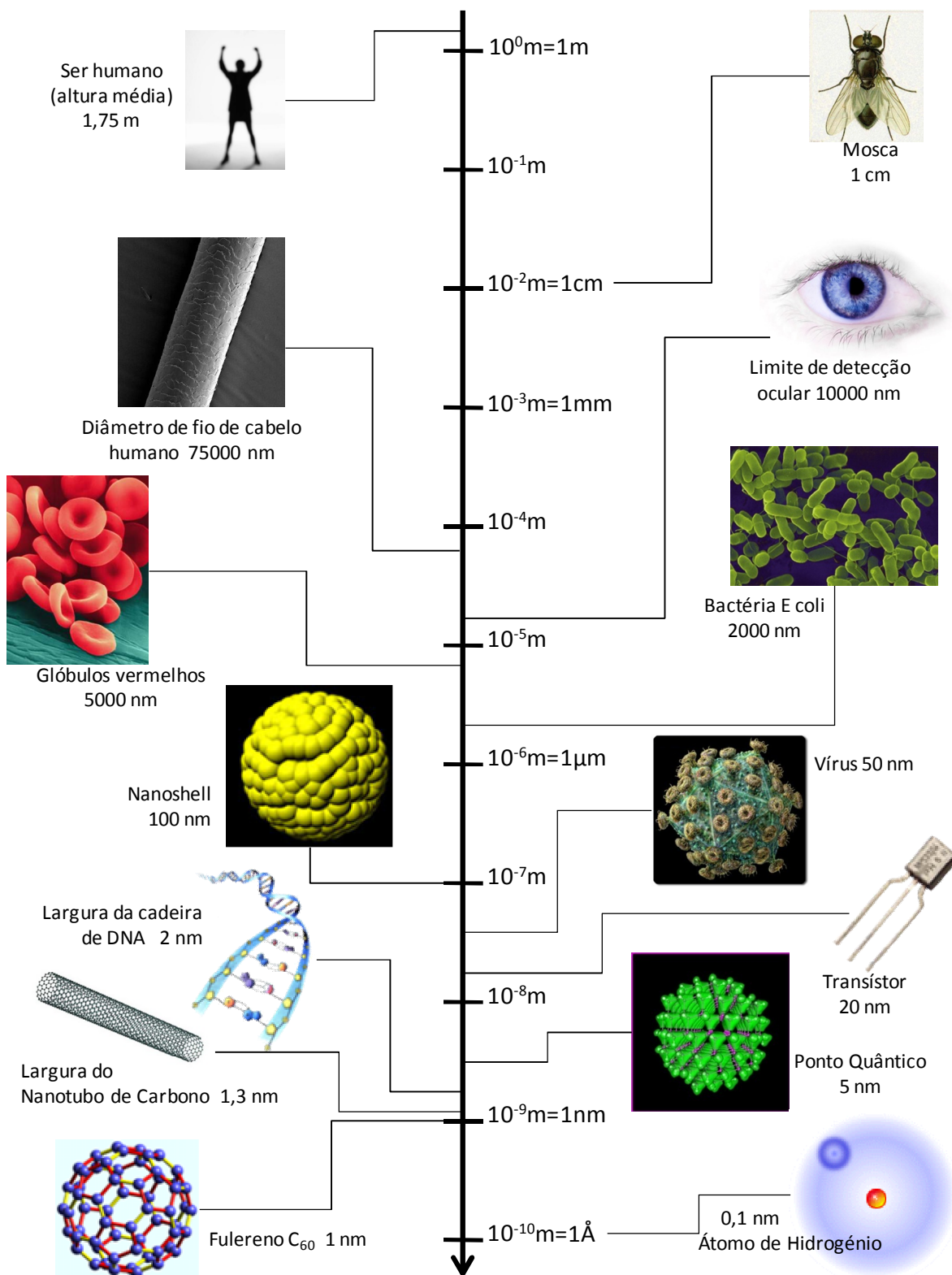


Figura 1.1 – Imagem descritiva da comparação de tamanhos da altura média de um ser humano (1.75 m) até ao diâmetro de um átomo de hidrogénio (0.1 nm).

Desde os anos 80 do século passado que muitas das invenções e descobertas em Nanociência têm testemunhado a visão de Feynman. A Nanotecnologia significa uma tecnologia executada à nanoescala com bastante interesse prático, por exemplo os transístores de 20 nm da Intel®. A Nanotecnologia engloba a produção e aplicação de sistemas físicos, químicos e biológicos em escalas que vão desde os átomos individuais ou moléculas até às dimensões submicrométricas, bem como a integração desses materiais em estruturas de maiores dimensões. A investigação nesta direcção tem sido estimulada pela disponibilidade recente de instrumentação apropriada e métodos que permitem a investigação das propriedades da matéria com uma resolução ao nível atómico. Sendo assim, a síntese de novos materiais, processos e fenómenos à nanoescala, bem como o desenvolvimento de novas técnicas teóricas e experimentais, oferecem novas oportunidades para o desenvolvimento de nanosistemas inovadores e materiais nanoestruturados. A Nanotecnologia tem um impacto profundo na economia e na sociedade, comparável à tecnologia da informação ou da biologia molecular e celular. A Ciência e a investigação tecnológica prometem grandes avanços em diversas áreas, nomeadamente a dos materiais, nanoelectrónica, medicina, energia biotecnologia e tecnologia de informação. Daí ser comum afirmar-se que provavelmente a Nanotecnologia irá ser a base da próxima revolução tecnológica.

Fortemente ligado a estes avanços tecnológicos encontram-se estudos pioneiros que demonstram novas propriedades físicas da matéria a um nível intermédio entre o atómico/molecular e o macrocristalino. A ciência e tecnologia dos materiais é uma área que está em franco desenvolvimento e está actualmente a impulsionar a investigação de fenómenos à nanoescala. Esta área é conduzida pelo desejo de fabrico de novos materiais com propriedades únicas, por exemplo ópticas, magnéticas e químicas. A investigação também evolve no sentido de fabricar materiais que são projectados para realizar tarefas cada vez mais complexas e de modo cada vez mais eficiente. Para a realização das tarefas mais complexas, estes novos materiais baseiam-se em vários componentes cuja organização espacial é formada a um nível molecular. Por exemplo, os nanocompósitos referem-se a materiais com vários componentes em que pelo menos um deles tem dimensões nanométricas. O seu comportamento macroscópico advém de uma combinação das novas propriedades de cada material individualmente e da sua interacção mútua. O início de novos métodos para a produção controlada de materiais à nanoescala tem providenciado novas ferramentas que poderão ser adaptadas a estes objectivos. Termos como “nanotubos”, “nanofibras” e “pontos quânticos” (*quantum dots* QDs) fazem parte do léxico comum das publicações científicas nesta área. Estes objectos estão entre as unidades mais pequenas

feitas pelo Homem e apresentam propriedades físicas e químicas que fazem deles unidades fundamentais para novos dispositivos tecnológicos.

Com um objectivo diferente, a indústria farmacêutica e biomédica tem interesse em sintetizar construções supramoleculares e dispositivos artificiais que imitam os mecanismos complexos da Natureza, e que, por exemplo, possam ser utilizados em técnicas de diagnóstico mais eficientes. Exemplos neste sentido são as nanocápsulas tais como os lipossomas, que incorporam os medicamentos que mais tarde serão selectivamente libertados nos órgãos, ou as construções de biomoléculas com nanopartículas magnéticas (ou fluorescentes) que poderão assistir numa análise mais rápida e mais selectiva dos biotécidos. Estes sistemas protótipos poderão ser revolucionados originando nanomáquinas de entidades biológicas complexas com características funcionais altamente sofisticadas, que possibilitam a execução de tarefas complicadas ao nível celular num corpo vivo.

Apesar da palavra *Nanotecnologia* ser uma palavra nova, algumas das suas características mais peculiares são conhecidos desde há muito. A Natureza tem muitos objectos e processos que funcionam à micro- e nanoescala.² De tal forma que a compreensão destas funções poderá funcionar como um guia na imitação e produção de nanodispositivos e nanomateriais em laboratório.

Há biliões de anos atrás as moléculas começaram a organizar-se em estruturas complexas que vieram a originar a vida. A fotossíntese utiliza a energia solar para sustentar a vida vegetal. Nas plantas estão presentes moléculas que acumulam energia da luz solar, tal como a clorofila, estruturadas dentro das células à escala micro- e nanométrica. Estas estruturas moleculares capturam fotões e produzem energia química que conduz à máquina bioquímica das células das plantas.

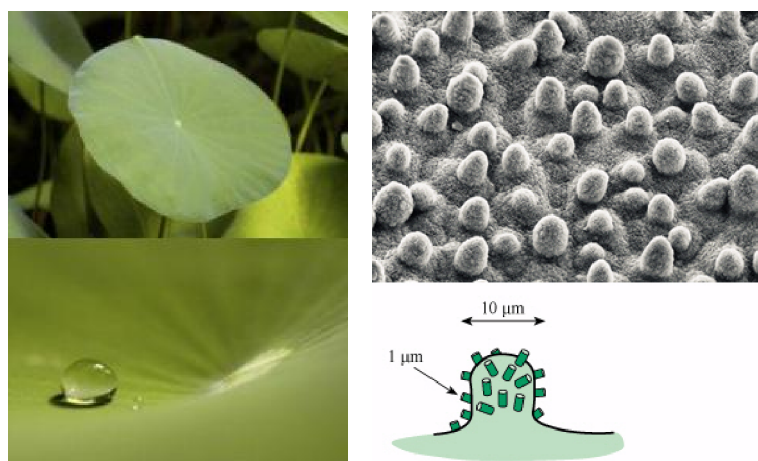


Figura 1.2 – Fotografia (esquerda), imagem de SEM (direita, cima) e esquema (direita, baixo) de uma folha da flor de lótus.^{3, 4}

Alguns sistemas biológicos têm superfícies anti-aderentes devido, em parte, à sua natureza nanoestruturada. Por exemplo, algumas folhas de planta (como a folha da flor de lótus) são revestidas por uma cutícula hidrofóbica, que é composta por uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa. Para além disso, a sua superfície é composta por uma distribuição de rugosidade única (Figura 1.2).⁵ A rugosidade da superfície da folha, à nanoescala, permite um maior ângulo de contacto das gotas de água com estas superfícies. As gotas de água não aderem à superfície da folha e acabam por cair devido à acção da gravidade.

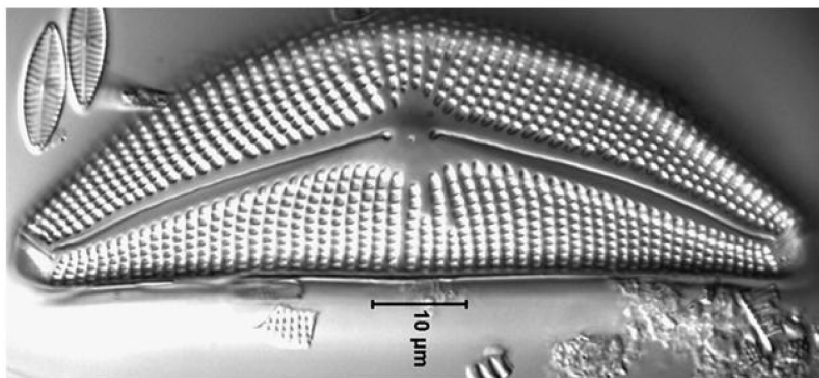


Figura 1.3 – Imagem de SEM de uma microestrutura de uma diatomácea siliciosa, *Cymbella Mexicana*.⁶

Um outro exemplo de um material natural nanoestruturado é o microesqueleto ornamentado de organismos marinhos unicelulares, conhecidos como as diatomáceas. Neste caso, a Natureza consegue fazer uso de moldes orgânicos (*templates*) para definir uma morfologia e decorar a sílica num único corpo. Na imagem de microscopia de uma diatomácea *Cymbella Mexicana*, é claramente visível uma organização estruturalmente hierárquica (Figura 1.3).⁶ Os “gomos” de sílica são esculpidos numa gama de 1000 nm e, por vezes, são compostos por macroporos de cerca de 100 nm e mesoporos periódicos de 10 nm.⁷

1.2 O que são nanomateriais?

Os exemplos dados anteriormente são de facto nanomateriais naturais. Para a preparação de nanomateriais sintéticos duas vias têm sido utilizadas: através de uma química de síntese “*bottom-up*” ou através de processos litográficos em métodos “*top-down*”. Os nanomateriais exibem propriedades químicas e físicas diferentes do macromaterial análogo, devido ao facto de terem pelo menos uma dimensão espacial na escala de 1-1000nm. Os

efeitos de tamanho e de superfície são especialmente relevantes nos nanomateriais. Por exemplo, na Figura 1.4 está apresentado um esquema que mostra as diferenças da estrutura electrónica de semicondutores macro- e nanocristalinos. Ao contrário do que acontece num semiconductor macrocristalino, em que os níveis de energia formam uma banda (quase) contínua, no nanocristal os níveis de energia são sucessivamente mais discretos à medida que o tamanho do nanocristal diminui. Este fenómeno acontece devido ao confinamento da função de onda do electrão e lacuna às dimensões físicas da partícula (0D).⁸ Trata-se de um efeito de confinamento quântico de dimensão tridimensional (3D) e por esta razão estes nanocristais são frequentemente denominados por QDs.^{9,10}

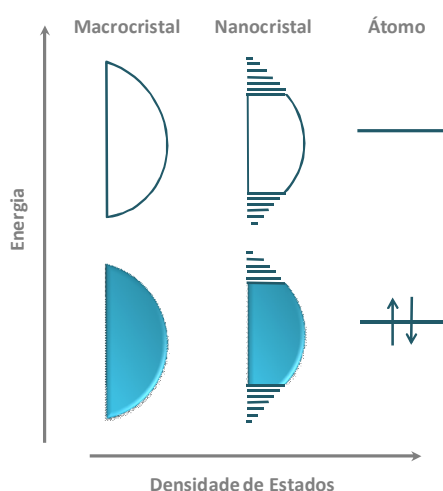


Figura 1.4 - Esquema representativo da densidade de estados de átomos isolados e semicondutores macro- e nanocristalinos.⁸

Estes efeitos de confinamento quântico em cristais nanométricos dão origem a alterações dramáticas nas propriedades ópticas dos semicondutores. A estrutura electrónica de um semiconductor é muitas vezes analisada em termos de densidade de estados electrónicos (DOS). A transformação proeminente do estado contínuo de um cristal macrocristalino até ao conjunto de níveis electrónicos discretos nos QDs está ilustrada na Figura 1.5. Num semiconductor macrocristalino (Figura 1.5a), a DOS é proporcional à raiz quadrada da energia electrónica. Nos poços quânticos (*quantum wells* QWs), os electrões estão restringidos a uma placa com apenas alguns nanómetros de espessura (Figura 1.5b). A DOS dos QWs consiste numa escada, onde o bordo da banda (estado electrónico mais baixo) é desviado para energias mais elevadas. Considerando agora que uma segunda dimensão do sólido diminui, os electrões apenas poderão movimentar-se numa direcção. Este sistema denomina-se fio quântico (*quantum wire*). Os transportadores de carga apenas conseguem

movimentar-se numa direcção e ocupam estados de quantização nas outras duas dimensões (Figura 1.5c). A DOS dos sistemas unidimensionais é inversamente proporcional à raiz quadrada da energia electrónica e exhibe particularidade perto do bordo da banda.¹¹ No entanto com os QDs os níveis de energia são discretos (Figura 1.5d) e a DOS consiste numa série de picos agudos correspondente a níveis de energia discretos dos electrões. A Figura 1.5d também ilustra outra característica subtil dos QDs: Numa amostra real nem todos os QDs são do mesmo tamanho, pelo que, diferentes tamanhos significam diferentes energias e os picos da DOS estão distribuídos de volta de uma energia média correspondente a um tamanho de QD médio.

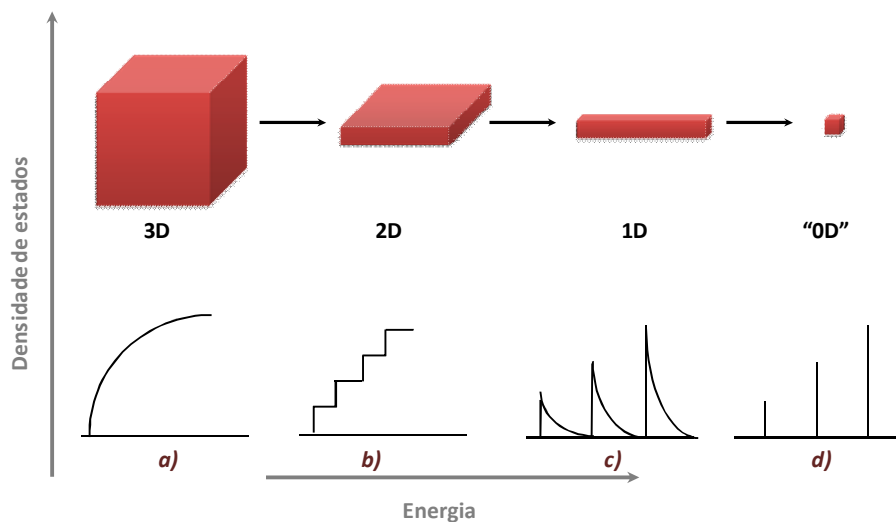


Figura 1.5 – Evolução da DOS com a redução da dimensionalidade da estrutura de 3D (material macrocristalino) a 0D (QD). A DOS de um QD ideal é discreto como num átomo.

Como já foi referido, as nanoestruturas semicondutoras podem ser tão pequenas que as propriedades físicas, tais como ópticas e electrónicas desviam-se substancialmente da do material macrocristalino correspondente. O tamanho da estrutura limita o raio do excitão de Bohr dos pares electrão-lacuna, originando novas propriedades ópticas e electrónicas, causando uma energia de superfície elevada, que poderá alterar as propriedades físicas. No caso de QDs, quando o raio é mais pequeno que o raio do excitão de Bohr desse semicondutor, $r < a_B$, os níveis de energia do par electrão-lacuna (excitão) podem ser calculados. Os níveis de energia do excitão são obtidos resolvendo o problema da Mecânica Quântica da partícula numa caixa. Com base neste modelo simples, Brus^{12, 13} deduziu a Equação 1.1 que relaciona o hiato óptico (E_g) do semicondutor nanocristalino com o tamanho da partícula:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad \text{Equação 1.1}$$

em que ΔE é o desvio do hiato óptico do material nanocristalino relativamente ao valor de E_g do material macrocristalino, $\hbar = h/2\pi$, R é o raio do nanocristal, m_e^* e m_h^* são as massas efectivas do electrão e da lacuna, respectivamente, e representa a carga elementar e ϵ refere-se à permitividade relativa (ver Anexo I.1).

A Equação 1.1 é o resultado de um modelo relativamente simples que permite, no entanto, adquirir um conhecimento qualitativo e quantitativo, embora aproximado, do efeito de confinamento quântico em partículas semicondutoras. A equação de Brus (Equação 1.1) sugere que a partir de um determinado valor de r , o semiconductor deverá exibir efeitos quânticos de dimensão no respectivo espectro de absorção óptica. Estes efeitos apresentam-se como desvios do hiato óptico para maiores energias relativamente ao semiconductor macrocristalino, quando se reduz o raio do QD. Para energias abaixo do raio do excitão de Bohr, o espectro de absorção exibe uma estrutura fina. Esta estrutura não deve-se à presença de níveis de energia discretos. Como os níveis de energia do excitão ficam deslocalizados ao longo de todo o QD, o espectro de absorção deste QD é dominado pelas transições do excitão. De facto, com a diminuição do tamanho médio de partícula de um semiconductor, observa-se um aumento do hiato óptico (E_g). Este comportamento é um exemplo de efeito quântico de dimensão num semiconductor. O aumento de E_g para partículas semicondutoras de dimensões nanométricas resulta pois do confinamento quântico tridimensional dos transportadores de carga, devido às dimensões das nanopartículas. Na Tabela 1.1 são indicados os valores dos hiatos ópticos (à temperatura ambiente) e raio do excitão de Bohr de alguns materiais semicondutores macrocristalinos.

Um exemplo onde é possível verificar visualmente as consequências do efeito de confinamento quântico é o CdSe. Neste caso, a diminuição do tamanho médio de partícula e o consequente aumento de E_g , torna-se evidente pela simples observação da cor da amostra (Figura 1.6). O CdSe macrocristalino apresenta uma cor castanha escura, enquanto no CdSe nanocristalino a cor varia do amarelo ao vermelho, sob luz ambiente e do azul ao vermelho, sob luz UV, dependendo do tamanho de partícula.

Tabela 1.1 – Valores de hiato óptico e raio do excitão de Bohr para vários semicondutores macrocristalinos.

Semicondutor	E_g (eV)	Raio do excitão de Bohr (Å)
<i>c</i> -CdS	2.53 ^d	315
<i>c</i> -CdSe	1.74 ^d	61
<i>c</i> -CdTe	1.50 ^d	100
<i>c</i> -InAs	0.36 ^d	340
<i>c</i> -InSb	0.17 ^d	540
<i>c</i> -PbS	0.37 ^d	204
<i>c</i> -PbSe	0.26 ^d	460
Si	1.11 ⁱ	55
<i>h</i> -ZnO	3.40 ^d	18
<i>h</i> -ZnS	3.80 ^d	50
<i>c</i> -ZnSe	2.58 ^d	41

*^d-transição directa; ⁱ-transição indirecta; *c*-fase cúbica; *h*-fase hexagonal

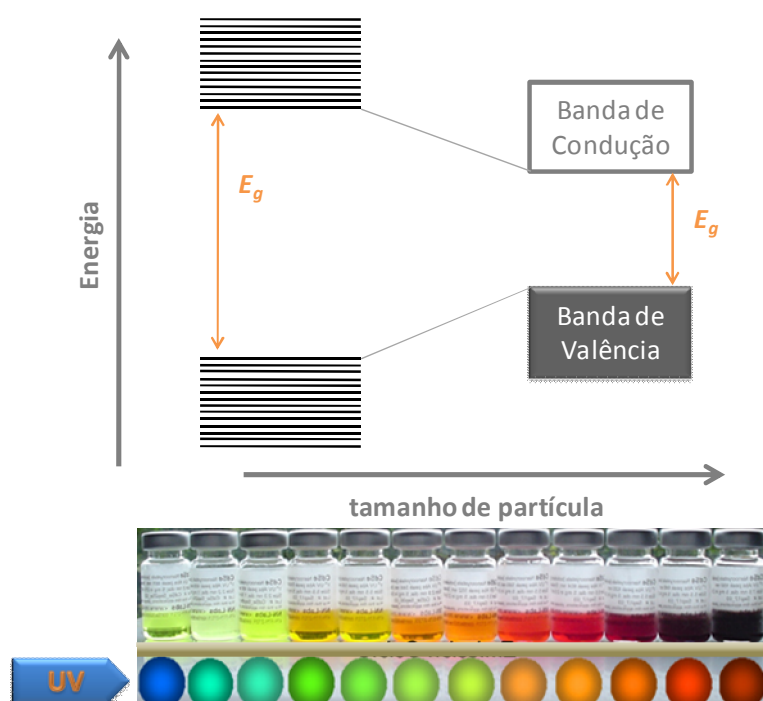


Figura 1.6 - Evolução do hiato óptico de um semicondutor com a variação do tamanho de partícula e QDs de CdSe com tamanho de partícula crescente.¹⁴

Existem semicondutores com estruturas cristalinas mais complexas, nomeadamente semicondutores com estrutura lamelar, em que estes efeitos não são tão bem compreendidos. Este tipo de materiais tem sido menos estudado sendo ainda reduzido o número de métodos químicos que originam o aparecimento de nanocristais de qualidade elevada destes semicondutores.¹⁵⁻¹⁸ Neste tipo de materiais verifica-se normalmente que o crescimento de partícula ocorre de uma forma anisotrópica não sendo correcto aplicar a Equação 1.1 para estimar o hiato óptico do semiconductor nanocristalino. Para os nanocristais de estrutura lamelar foi proposto um modelo para o confinamento quântico dos transportadores de carga, (que despreza o termo referente à interacção de Coulomb), que tem em conta a anisotropia da nanoestrutura:¹⁹

$$\Delta E_g \approx \frac{h^2}{8\mu_{xz}} \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) + \frac{h^2}{8\mu_y L_y^2} \quad \text{Equação 1.2}$$

onde h é a constante de Planck, μ_{xz} , μ_y são a massa efectiva reduzida do excitão e L_x , L_y e L_z são as dimensões do cristal ao longo do respectivo eixo. Para estes materiais, e dependendo da geometria que apresentam, assim se considera a existência de efeitos de confinamento quântico segundo uma ou duas direcções. Para uma nanoplaqueta é sugerida,^{20, 21} a existência de efeitos de confinamento quântico segundo uma direcção – espessura (L_z), (Figura 1.7a). Para estruturas do tipo fibra este efeito pode ocorrer apenas segundo duas direcções (Figura 1.7).

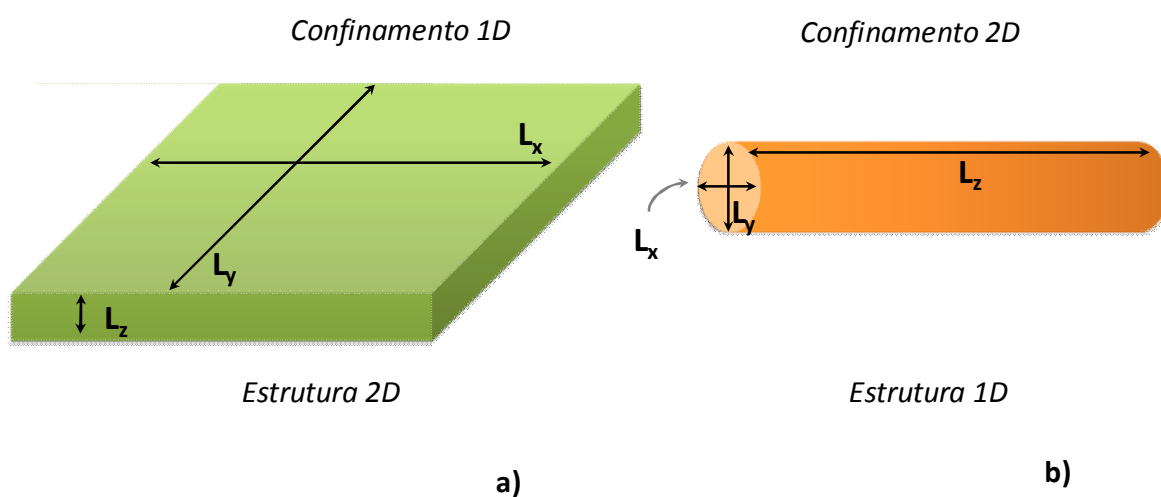


Figura 1.7 – Esquema de uma morfologia tipo: a) nanoplaqueta e b) nanofibra.

1.2.1 Propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de semicondutores

Os nanocristais semicondutores são materiais com propriedades intermédias entre o regime molecular e o estado sólido, sendo que estas propriedades são basicamente controladas pelo seu tamanho e morfologia. Contendo poucas centenas de milhares de átomos, em 20-200Å de diâmetro, os nanocristais mantêm um núcleo cristalino com a periodicidade de um semicondutor macrocristalino. A meio dos anos 80 do século passado, Brus sugeriu que o hiato óptico de um semicondutor de hiato óptico directo, tal como o CdS, seria dependente do seu tamanho quando este atinge dimensões inferiores ao raio do excitão de Bohr. De facto, o trabalho experimental confirmou que com a redução do tamanho do semicondutor ao regime nanocristalino, ocorre um desvio no hiato óptico para maiores energias.¹² Estes desvios são facilmente observados nos espectros ópticos de absorção como desvios sistemáticos para mais baixos comprimentos de onda, à medida que diminui o tamanho de partícula. Na Figura 1.8 estão representados espectros ópticos de absorção de nanopartículas de ZnS e CdS com diferentes tamanhos médios. Tanto para o CdS como para o ZnS, observa-se um aumento do hiato óptico com a redução de tamanho de partícula. É possível observar um pico afilado, o pico excitónico, próximo da banda de absorção, especialmente nos espectros dos nanocristais mais pequenos, por exemplo o ZnS-1.8, ZnS-2.5 e CdS-2.2 (os números representam o diâmetro médio dos nanocristais em nm). No entanto este pico não surge no caso dos espectros dos semicondutores macrocristalinos à temperatura ambiente. A energia de ligação do excitão encontra-se na ordem das dezenas de meV para estes sólidos macrocristalinos, sendo então comparável à energia térmica à temperatura ambiente. Como consequência não se observa um pico excitónico para sólidos macrocristalinos à temperatura ambiente e será necessário arrefecer significativamente a amostra para que se veja um pico excitónico. No entanto, para as nanopartículas, a estrutura confinada espacialmente aumenta a energia de ligação excitónica, fazendo com que seja possível observar os picos excitónicos em nanocristais, mesmo à temperatura ambiente. Esta é também a explicação para que se observe distintamente estes picos para as nanocristalites mais pequenas de CdS e ZnS, pois existe um aumento progressivo da energia de ligação excitónica com o decréscimo do tamanho de partícula.

Pelos espectros ópticos de absorção é possível ter uma indicação aproximada da distribuição de tamanhos. Por exemplo, um pico excitónico afilado no espectro óptico de

absorção é indicativo de uma distribuição de tamanhos estreita (é o caso das NPs de CdS-2.2 ou as de ZnS-1.8). Para o caso de uma distribuição de tamanhos mais larga, existiriam um alargamento dos picos excitónicos centrado a uma determinada energia correspondendo à contribuição de diferentes tamanhos de partícula. Sendo assim, não se observaria um pico excitónico afilado no espectro óptico de absorção mas uma banda de absorção larga.

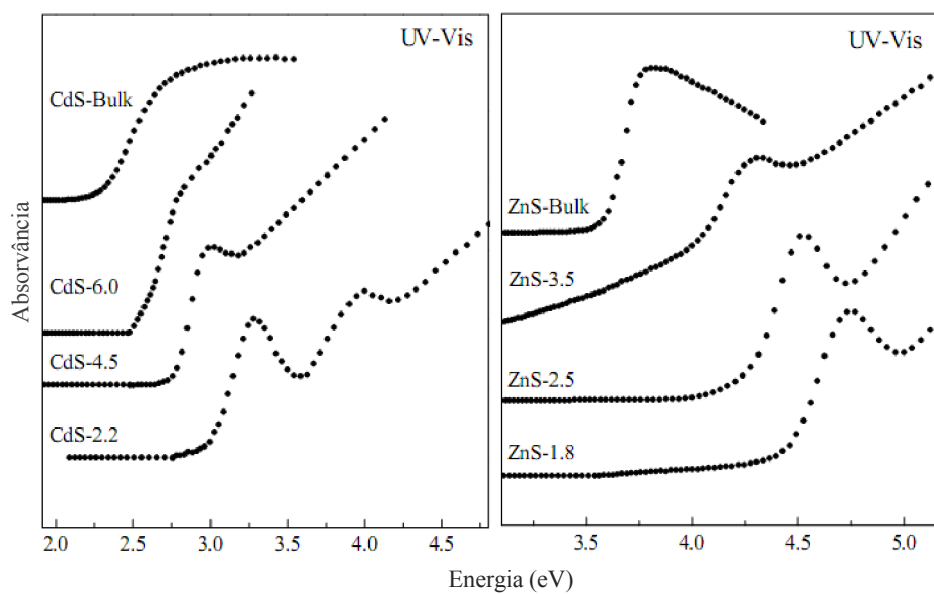


Figura 1.8 – Espectros ópticos de absorção de NPs de CdS e ZnS demonstrando o desvio do hiato óptico com o aumento de tamanho de partícula.⁸

É possível também verificar desvios do hiato óptico no caso de nanocristais dopados, como por exemplo no caso do CdS dopado com Mn(II).²² Para uma composição fixa de Mn(II), o hiato óptico aumenta com o decréscimo do tamanho de partícula, como esperado pelo efeito de confinamento quântico. No entanto, quando se varia o teor de Mn(II) mantendo-se o tamanho de partícula, também existe um ligeiro desvio do hiato óptico. É esperado que o hiato óptico varie do CdS para o do MnS dopando com iões Mn^{2+} uma vez que os hiatos ópticos dos dois materiais são diferentes, o CdS macrocristalino é 2.53 eV enquanto o do MnS é de 3.4 eV.²³ No entanto, o hiato óptico de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, não varia linearmente em função de x , uma vez que existe um hiato óptico mínimo a cerca de 2-3% de dopagem de Mn(II).²² Curiosamente tem sido observada uma variação oposta no hiato óptico nos nanocristais de ZnS dopados com Mn(II).²⁴ Neste caso existe um aumento inicial do hiato óptico, com uma dopagem até cerca de 6%, seguido de um decréscimo. É necessário realçar que neste caso o hiato óptico do ZnS, ao contrário do caso do CdS, é maior que o MnS, sendo esta a explicação para esta variação.

A aplicação de técnicas de difracção de raios-X de pós ou de difracção de electrões em semicondutores nanocristalinos, demonstra que estruturalmente os nanocristais de maiores dimensões podem ser entendidos como fragmentos nanométricos da rede cristalina do composto semiconductor macrocristalino. Alguns sólidos são conhecidos por existirem em diferentes fases cristalinas (polimorfos) consoante a temperatura e pressão a que se encontram. Os semicondutores, especialmente os de grupos IV, II-VI e III-V que são mais covalentes comparados com outros sólidos cristalinos, preferem uma coordenação tetraédrica para os iões, dando origem a fases tais como a cúbica (tipo blenda de zinco) ou a fase hexagonal (tipo *wurtzite*). Os sólidos iónicos são estáveis em fases octaédricas de elevada simetria tal como a estrutura cúbica (tipo NaCl). Apesar do C e Si, que estabelecem ligações covalentes, serem instáveis numa estrutura com coordenação octaédrica e preferirem uma coordenação tetraédrica, já os semicondutores II-VI e III-V, que têm algum grau de ionicidade, poderão ser transformados numa estrutura com iões em coordenação octaédrica por aplicação de uma pressão elevada. Alivisatos²⁵ estudou o caso das nanopartículas de CdSe em que os nanocristais com estrutura da *wurtzite* adquiriram a fase cúbica com a aplicação de uma pressão de 2-9 GPa. As transformações da fase da *wurtzite* para a estrutura da blenda de zinco têm sido observadas também no caso de nanocristais de CdS em função do tamanho do nanocristal. Na Figura 1.9 estão apresentados os difractogramas de raios-X de pós para o CdS macrocristalino e nanocristais de CdS, cujos tamanhos são 2.2 nm e 4.5 nm. Os nanocristais maiores (CdS-4.5) e o CdS macrocristalino exibem os picos de difracção característicos da *wurtzite*, apesar dos picos de difracção do padrão dos nanocristais ser mais largo comparativamente ao material macrocristalino. No caso do CdS-2.2, o padrão de difracção é ligeiramente diferente do da estrutura da *wurtzite*, particularmente na zona de $2\theta=45-55^\circ$, sugerindo que esta alteração poderá ser devido à presença das duas fases (*wurtzite* e blenda de zinco). As alterações estruturais podem causar alterações na estrutura electrónica. Por exemplo, tanto para o ZnS nanocristalino como o macrocristalino, quando este apresenta a estrutura da blenda de zinco tem um hiato óptico de 3.68 eV e quando apresenta a estrutura da *wurtzite* tem um hiato óptico de 3.80 eV. Portanto, é necessário ter em conta as modificações estruturais quando se discutem as propriedades electrónicas destes semicondutores.

A Lei de Bragg dita a condição para um pico afilado de difracção de um cristal infinito com uma ordem tridimensional perfeita. Tipicamente o pico de difracção tem uma largura finita que é associada à imperfeição de alguns parâmetros de Bragg. Estas imperfeições estão associadas a divergência do feixe, uma fonte policromática, e/ou às imperfeições na ordem tridimensional dos cristais. Os desvios desta última exigência poderão ter origem em três

termos: tamanho da cristalite (Equação de Scherrer); distorções provenientes de movimentos aleatórios dos átomos dentro da rede cristalina (alargamento de Debye) ou outro tipo de distorções que perturbam a repetição da rede cristalina (micro-tensões, etc). Conhecidas que sejam as contribuições instrumentais para o alargamentos dos picos de difracção, poderão os restantes alargamentos dos picos de difracção ser a base para medidas quantitativas do desvio da exigência de Bragg para a ordem tridimensional perfeita em todas as direcções espaciais.

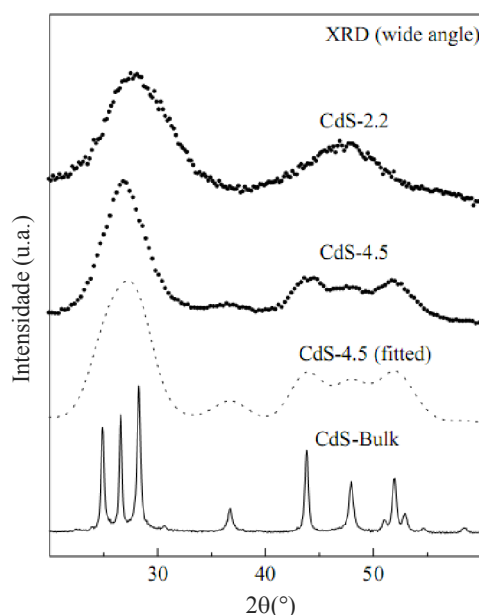


Figura 1.9 – Difractogramas de raios-X de pós de CdS nano- e macrocristalino.⁸

Para a determinação do tamanho da partícula com base no alargamento dos picos de difracção, é utilizada a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta_{1/2} \cos \theta \quad \text{Equação 1.3}$$

onde D_{hkl} é o diâmetro médio da partícula, k é o factor geométrico que é igual a 0.9 para partículas esféricas, λ é o comprimento de onda dos raios-X e $\beta_{1/2}$, expresso em radianos, é definido como:

$$\beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad \text{Equação 1.4}$$

B é a largura a meia altura do pico de difracção e b é a largura natural do pico devido ao instrumento. A Equação 1.3 permite estimar o tamanho da cristalite quando os cristais são inferiores a 1000 Å. Como pequenas diferenças angulares estão associadas a grandes distâncias espaciais, é esperado que um alargamento dos picos de difracção reflecta uma característica em grande escala do cristal.

1.3 Métodos de síntese de nanocristais de semicondutores

A síntese de nanopartículas semicondutoras II-VI tem tido um enorme desenvolvimento nas últimas duas décadas. A literatura sobre este tópico é realmente muito vasta. No entanto, neste subcapítulo irão ser apresentados alguns passos históricos relativamente a este assunto, complementado com os últimos avanços nesta área.

O método “ideal” de síntese de nanopartículas semicondutoras deverá permitir a preparação de nanopartículas que apresentem uma uniformidade de composição, forma, dimensão, estrutura e cuja superfície deverá estar apropriadamente derivatizada. A obtenção de nanocristais que se apresentam com reduzida distribuição de tamanhos só é possível se a síntese assegurar uma elevada velocidade de nucleação e uma baixa velocidade de crescimento das partículas. São vários os procedimentos de preparação actualmente conhecidos que conduzem à obtenção de amostras com as qualidades acima referidas, como por exemplo métodos de precipitação controlada, o crescimento das nanopartículas em materiais com estruturas confinadas²⁶⁻²⁸ como os zeólitos e o método solvotérmico.²⁹⁻³³ Aqui serão apenas referidos métodos de precipitação homogénea e a síntese partindo de precursores moleculares, originando soluções coloidais.

1.3.1 Métodos de precipitação controlada

A preparação de dispersões de materiais à nanoescala tem muito em comum com a síntese de colóides. Efectivamente é tópico de discussão se em alguns casos estes deverão ser considerados moléculas de grandes dimensões ou partículas coloidais pequenas. O que provavelmente distingue um conjunto de QDs, e outros materiais relacionados, de um conjunto de *clusters* é que cada partícula é, em princípio, um objecto mesoscópico com propriedades determinadas pela sua natureza. No entanto existe muito que se poderá

aprender da química coloidal aquando da síntese destes materiais. Muita da compreensão da cristalização está baseada em ideias associadas com a sobressaturação. Num sistema típico que se submete a um processo de cristalização, as pequenas cristalites ou núcleos têm geralmente uma energia de superfície desfavorável que é compensada pela energia de rede do sólido. A situação é diferente da de um material macrocristalino uma vez que neste caso apenas uma pequena percentagem de átomos ocupa a superfície. Quando se desce até à escala nano, existe um aumento substancial da área de superfície, aumentando assim significativamente os átomos que residem à superfície.

O primeiro método de preparação de cristalites de reduzidas dimensões de nanopartículas semicondutoras foi realizado por via da preparação de soluções coloidais por Henglein em 1982.³⁴ Esta síntese de nanocristais de CdS, envolveu a precipitação de nanopartículas de CdS a partir de soluções aquosas de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ e Na_2S na superfície de partículas de sílica comercial.

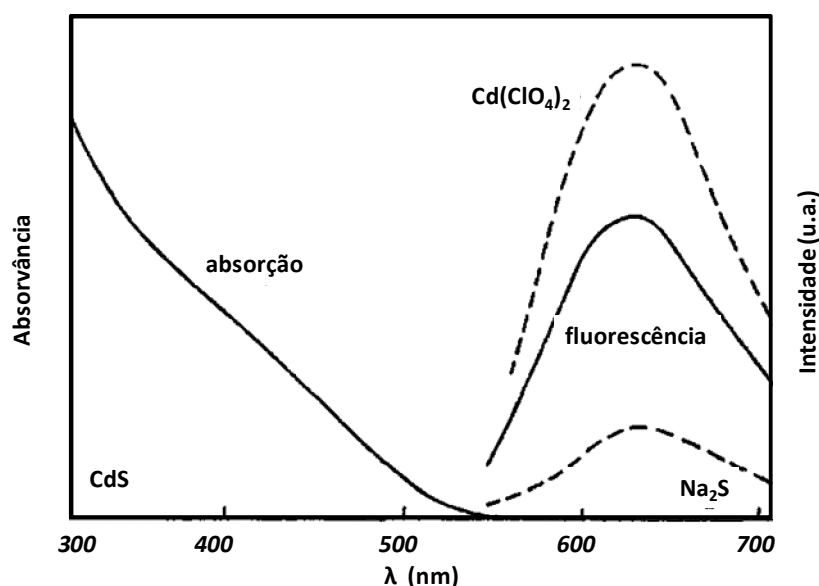


Figura 1.10 – Espectros electrónicos (absorção e emissão) de uma solução coloidal de CdS nanométrico.^{11, 34}

Supõe-se que deste trabalho terá resultado o primeiro espectro óptico de absorção experimental de uma solução coloidal de CdS nanométrico (Figura 1.10). Na Figura 1.10, o hiato óptico do CdS encontra-se desviado para maiores energias comparativamente ao do CdS macrocristalino (515 nm). A primeira interpretação deste desvio do hiato óptico foi proposta por Brus.¹² Neste género de método, e dado que a solubilidade do CdS em água, é extremamente reduzida, é possível obter partículas destas dimensões partindo de soluções muito diluídas dos respectivos iões constituintes. As dimensões e propriedades das partículas

produzidas são determinadas pela extensão de dois processos elementares: a formação dos núcleos de cristalização e a sua agregação. Neste contexto, o método de preparação das nanopartículas deve tornar possível controlar o processo de crescimento do cristal, e assegurar que este processo seja interrompido imediatamente após os núcleos cristalinos estarem completamente nucleados de forma homogênea. Impede-se assim a agregação destas cristalites, limitando-se o consequente aumento do tamanho das partículas, e reduzindo-se a dispersão dos tamanhos das partículas formadas. O mecanismo de formação e consolidação das partículas formadas é condicionado pelos dois processos elementares: (a) a formação dos núcleos de cristalização, em que se deve assegurar que os cristais de menores dimensões não sofrem um processo de dissolução espontânea, este fenómeno é conhecido como amadurecimento de Ostwald; e (b) o crescimento das partículas. No amadurecimento de Ostwald os cristais de menores dimensões, que apresentam uma razão área/volume superior à dos cristais de maiores dimensões, e consequentemente uma maior energia livre superficial, tornam-se menos estáveis e por isso redissolvem, contribuindo depois para o crescimento de cristais de maiores dimensões (Figura 1.11).

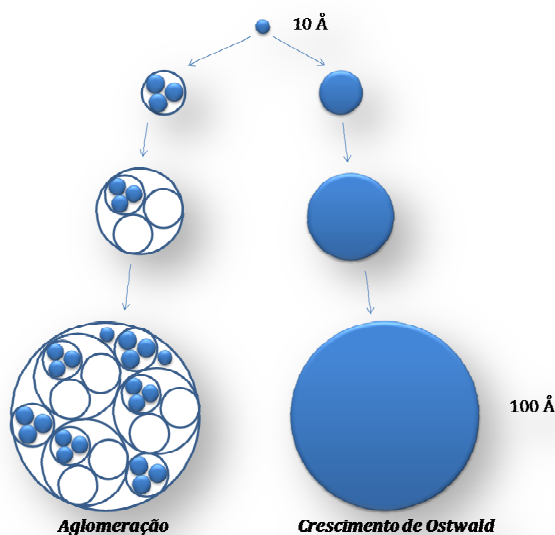


Figura 1.11 – Representação esquemática da diferença entre o amadurecimento de Ostwald e a aglomeração de nanopartículas.³⁵

A solubilidade dos cristais de menores dimensões pode ser reduzida e, consequente, o tempo de vida aumentado, pela escolha apropriada dos solventes, da temperatura a que ocorre a síntese e do pH do meio reaccional. Torna-se necessário que a formação da solução coloidal (sol) não evolua no sentido da agregação das partículas ou mesmo na sua posterior

sedimentação (b). O modo mais simples de se estabilizar as partículas da solução coloidal é por via de fenómenos de repulsão electrostática.³⁶ No entanto, este modo de estabilização não permite a obtenção de soluções coloidais com elevada concentração de partículas e o seu processo de agregação decorre num intervalo curto de tempo. É necessário então recorrer ao uso de agentes estabilizantes, tais como polifosfato de sódio,^{37, 38} ligandos orgânicos³⁹ ou polímeros orgânicos.^{40, 41} Estes agentes estabilizantes estabelecem ligações com os átomos à superfície dessas nanopartículas, sendo este processo usualmente designado como passivação das nanopartículas. Os agentes estabilizantes não só desempenham o papel de inibidores de processos laterais de agregação estrutural/mecânica, mas são também agentes de protecção da superfície relativamente à degradação química.

Apesar da aparente simplicidade, este tipo de método exige o controlo rigoroso dos diversos parâmetros experimentais envolvidos. A mais pequena alteração nas condições experimentais poderá originar alterações no tamanho médio final das nanopartículas resultantes e, naturalmente, propriedades ópticas diferentes. De entre os parâmetros experimentais a controlar evidenciam-se a natureza do solvente, a temperatura de reacção e a concentração dos reagentes. No entanto, e por estas razões, este método de preparação de nanopartículas pode apresentar alguns problemas de irreprodutibilidade, instabilidade e fraca cristalinidade dos colóides.

1.3.2 Decomposição térmica de precursores moleculares

Estes métodos criam condições para que haja um processo rápido de nucleação seguido por um período de crescimento lento dos núcleos formados. Neste tipo de procedimento a etapa de formação de núcleos de cristalização ocorre por via da decomposição térmica (termólise) dos reagentes precursores, que são injectados no meio reaccional (solvente) que se encontra a uma elevada temperatura. A nucleação é induzida por uma perturbação no sistema, como por exemplo um aumento (ou decréscimo) brusco da temperatura; este efeito é conseguido com a injeção de uma solução de um precursor num solvente quente. Por esta via o sistema quase atinge de imediato a sobressaturação. A nucleação ocorre mas a solução injectada arrefece ligeiramente o solvente. A rápida diminuição da temperatura do meio associado à optimização da concentração de reagente precursor adicionado, previne que ocorra a formação de novos núcleos de cristalização, pelo que o crescimento lento dos nanocristais formados prossegue, segundo o já referido processo

de crescimento de Ostwald.⁸ O controlo do tamanho das nanopartículas formadas é assegurado pelo controlo das variáveis experimentais tais como: tempo de reacção, temperatura da mistura, concentração e propriedades químicas dos precursores e dos solventes/agentes passivantes utilizados.

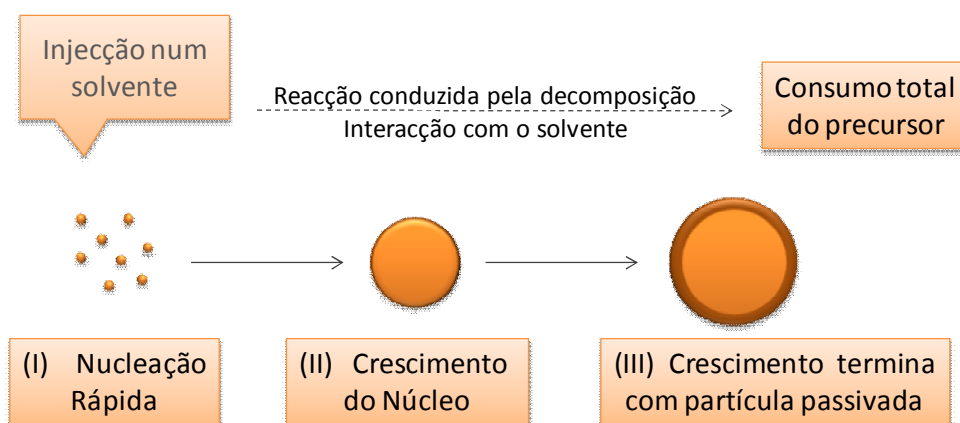


Figura 1.12 - Representação esquemática do processo de crescimento de nanopartículas pela decomposição térmica de precursores moleculares.⁸

Um trabalho pioneiro nesta área foi o da preparação de nanocristais semicondutores II-VI descrito por Murray *et al.*¹⁰ Neste caso, a síntese de nanocristais é baseada na pirólise de um precursor organometálico contendo o metal, como o dimetilcádmio $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ com um precursor do respectivo calcogeneto, como o seleneto de trioctilfosfina (TOPSe) na presença de um solvente com propriedades tensio-activas, como o óxido de trioctilfosfina (TOPO). O TOPO estabelece ligações com iões à superfície do cristal, em particular com o Cd^{2+} , estabilizando a partícula formada. Este método permitiu a formação de cristalites de CdSe de tamanhos variáveis entre 1.2 nm e 11.5 nm. A Figura 1.13 mostra a evolução do espectro óptico de absorção de uma série de nanocristalites de CdSe. Este método proporciona uma nucleação discreta e permite um crescimento controlado dos nanocristais. A combinação destes dois agentes passivantes TOPO/TOP permite obter condições tais que assegurem que o crescimento das nanopartículas ocorre de uma forma lenta e estacionária, minimizando-se o crescimento excessivo bem como a agregação das partículas formadas. Quando as nanopartículas atingem o tamanho desejado procede-se à diminuição da temperatura da mistura reaccional, que interrompe o processo de crescimento, sendo deste modo possível controlar o tamanho das partículas obtidas.

Obtém-se assim uma solução coloidal contendo nanopartículas, em que as moléculas dos referidos agentes passivantes (solvente) se encontram ligadas à superfície destas

espécies permitindo a sua fácil dispersão num solvente orgânico. É possível assegurar que as nanopartículas formadas apresentem uma dispersão de tamanhos inferior a 5% utilizando um tratamento posterior designado por precipitação selectiva. Este método consiste na adição gradual à solução de um não-solvente orgânico apropriado de modo obter-se uma mistura imiscível. Este tipo de procedimento é realizado, regularmente, para diversas misturas binária de líquidos, como por exemplo o tolueno/metanol. Como as nanopartículas têm propriedades hidrofóbicas, a adição gradual de metanol à solução de tolueno contendo as nanopartículas, provoca a precipitação das nanopartículas de maiores dimensões (por floculação) que podem ser separadas, dos restantes componentes da mistura, por centrifugação. Este tratamento poderá ser repetido sucessivamente de modo a obter fracções de partículas com distribuição de tamanhos estreitos e a respectiva dimensão diminui ao longo das diferentes etapas de fraccionação. A adição de um pequeno excesso do solvente ao agregado de partículas recolhidas permite obter, de novo, uma solução coloidal homogénea.

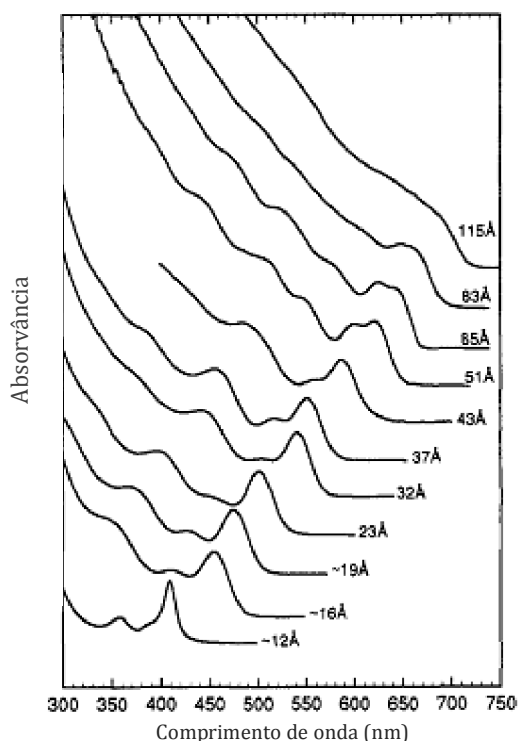


Figura 1.13 – Espectros ópticos de absorção de NPs de CdSe, dispersas em *n*-hexano, com tamanho variando entre os 1.2-11.5 nm.¹⁰

Devido ao elevado número de publicações nesta área, não é possível fazer uma revisão exaustiva deste tópico. Ao invés, escolheram-se alguns exemplos representativos que de algum modo elucidam os principais aspectos das potencialidades deste tipo de método.

O uso de surfactantes com selectividade face a determinadas fases cristalinas, ou misturas de surfactantes com diferentes afinidades de ligação à superfície do nanocristal permitem um excelente controlo no tamanho de partícula mas também na distribuição de tamanhos e morfologia. Andelman *et al.* utilizaram acetato de zinco como precursor, ácido oleico como agente passivante e, trioctilamina, 1-hexadecanol e 1-octadeceno como solventes.⁴² Estes autores verificaram que com o uso de diferentes solventes se obtinham diferentes morfologias de partícula (Figura 1.14).

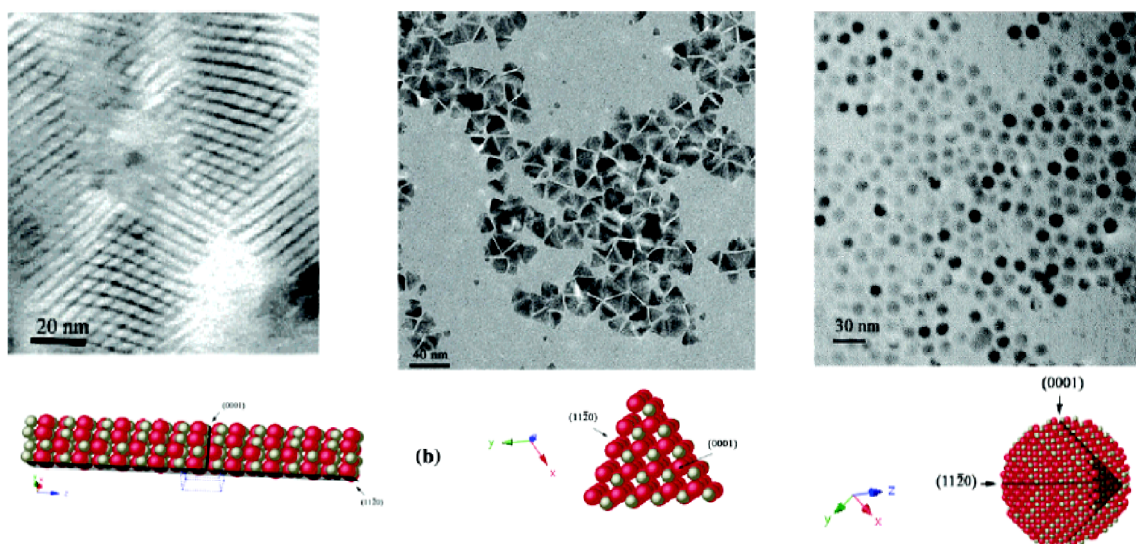


Figura 1.14 – Imagens de TEM de NPs de ZnO com o modelo representativo correspondente à morfologia de partícula.⁴²

A alteração do agente passivante ou/e a razão agente passivante/precursor poderá originar alterações na morfologia da partícula, devido à estabilização de determinadas fases cristalinas.⁴²⁻⁴⁴ Recentemente o grupo de investigação de Alivisatos *et al.*⁴⁵ sintetizaram nano-heteroestruturas com morfologias complexas a partir da alteração da fase cristalina de sementes de CdSe, com estrutura da *wurtzite* ou da blenda de zinco. Dependendo da fase cristalina da semente assim sintetizaram nanobastonetes ou nanotetrâmeros de CdSe/CdS que posteriormente se auto-organizam em super-estruturas (Figura 1.15).

Um outro exemplo é dado pelo grupo de investigação de Nann, ao prepararem nanopartículas anisotrópicas de CdTe e CdSe num sistema com apenas um surfactante, nomeadamente o TOPO ou hexadecilamina (HDA).^{46, 47} Em sistemas com apenas um surfactante, é possível que as moléculas de surfactante formem moldes moleculares dentro das quais ocorre o crescimento das nanopartículas, um cenário similar ao das nanopartículas formadas nos sistemas micelares. Um modelo possível para este tipo de moldes encontra-se

esquemáticamente representado na Figura 1.16. Devido ao menor impedimento estérico entre as unidades de HDA, a densidade de empacotamento à superfície da nanopartícula inicialmente formada é maior do que nas nanopartículas passivadas com TOPO. Isto origina uma menor curvatura das estruturas formadas pelas moléculas de solvente à superfície da cristalite e, conseqüentemente, um crescimento anisotrópico das nanopartículas passivadas com HDA que se encontram no seu interior. Isto mostra que dependendo do tipo e natureza do surfactante utilizado, assim se poderão preparar nanopartículas com morfologias diferentes.

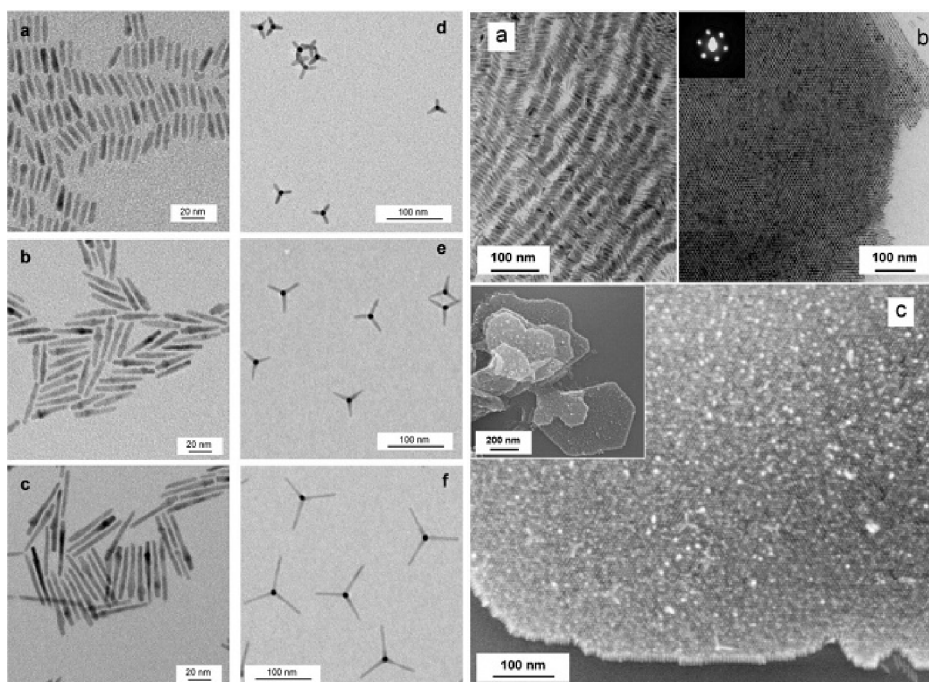


Figura 1.15 – Imagens de TEM (esquerda e direita, cima) e SEM de alta resolução (direita, baixo) de nanoestruturas de CdSe/CdS e a sua auto-organização em estruturas organizadas.⁴⁵

De um modo geral este método de preparação de nanopartículas permite controlar, com elevada precisão, o tamanho das partículas, a respectiva dispersão de tamanhos e obter nanopartículas com diversas morfologias e de elevada cristalinidade. As principais desvantagens deste método estão relacionadas com a toxicidade dos precursores organometálicos, como o dimetilcádmio, especialmente a elevadas temperaturas, uma vez que além de extremamente tóxico é pirofórico.

O método do precursor unimolecular é uma adaptação ao método acima descrito para a síntese de nanopartículas semicondutoras. Neste método, o primeiro passo envolve a síntese de um precursor unimolecular, em que o metal e o não-metal se encontram

incorporados na mesma molécula. Este precursor unimolecular é injectado num solvente de alto ponto de ebulição, onde a decomposição térmica origina as desejadas nanopartículas. A temperatura de decomposição do precursor determina o processo de nucleação e posterior crescimento dos nanocristais. Assim, o uso de uma temperatura elevada vai favorecer o processo de crescimento relativamente ao da nucleação sendo por isso de esperar um aumento do tamanho médio das nanopartículas com o aumento da temperatura.

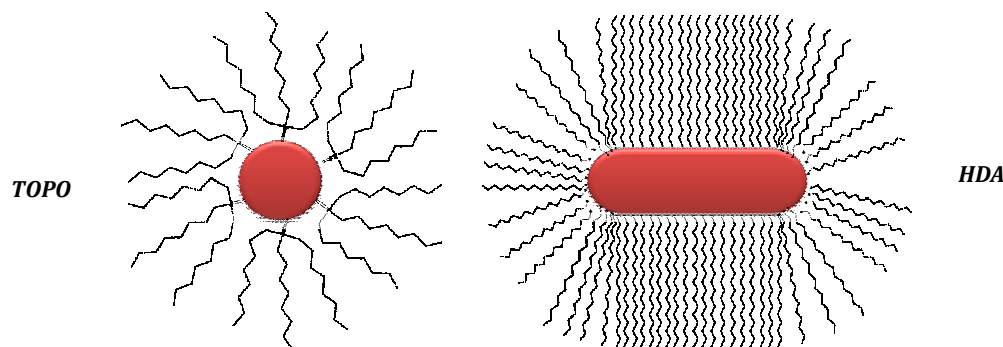


Figura 1.16 – Representação esquemática de um mecanismo de molde para o crescimento de nanopartículas em sistemas com apenas um surfactante, nomeadamente, TOPO e HDA.⁴⁸

Um precursor unimolecular muito utilizado é o $\text{Li}_2[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh}_{16})]$, que foi descrito por Dance *et al.*⁴⁹ e posteriormente utilizado para preparar CdSe.^{50, 51} Desde o trabalho desenvolvido por Trindade e O'Brien têm sido muito utilizados os complexos de ditio- (dtc) e disselenocarbamato (dsc) de cádmio como precursores para a preparação de nanopartículas semicondutoras passivadas com TOPO.⁵²⁻⁵⁴ Neste método a produção das nanopartículas decorre numa só etapa evitando-se o uso de precursores organometálicos de difícil manipulação. Tal como no método descrito anteriormente, são usados solventes estáveis a temperaturas elevadas e que possuem capacidade de funcionar como agentes passivantes no processo de crescimento das nanopartículas, podendo por vezes ter também um papel relevante na decomposição do próprio precursor unimolecular. Os complexos de disselenocarbamatos de cádmio com grupos alquila assimétricos, como por exemplo *n*-hexil e metil $\{\text{Cd}[\text{Se}_2\text{CNMe}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})]\}_2$, são estáveis ao ar e bons precursores para a síntese de CdSe.⁵⁵ Um precursor semelhante $[\text{EtZn}(\text{E}_2\text{CNEt}_2)](\text{E}=\text{S}, \text{Se})$ foi utilizado por Revaprasadu *et al.* para a síntese de nanopartículas de ZnS e ZnSe.⁵⁶ Crouch *et al.* prepararam nanopartículas de CdSe pela decomposição térmica de $\text{Cd}[\text{N}(\text{SePiPr}_2)_2]_2$ em TOPO.⁵⁷ Uma alternativa aos ditio- e disselenocarbamatos são os xantatos de cádmio utilizados por Nair *et al.* na preparação de nanopartículas e nanobastonetes de CdS.^{58, 59} Mais recentemente, DeGroot *et*

al. sintetizaram nanopartículas de soluções sólidas de $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ e $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ utilizando uma co-injecção dos complexos $[(N,N'\text{-TMEDA})\text{Zn}(\text{ESiMe}_3)_2]$ e $[(N,N'\text{-TMEDA})\text{Cd}(\text{ESiMe}_3)_2]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; TMEDA= tetrametiletilenodiamina) em soluções de $(N,N'\text{-TMEDA})\text{M}(\text{OAc})_2$ em que $\text{M} = \text{Zn}$ ou Cd e Ac é o ião acetato.⁶⁰ Além dos semicondutores II-VI, a decomposição de precursores unimoleculares permite sintetizar outros tipos de sulfuretos. Han e Gao sintetizaram nanoplaquetas de sulfuretos de ferro utilizando $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]$ e $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ em oleilamina e/ou octadeceno.⁶¹ Estudos de difracção de raios-X demonstraram que a temperatura da reacção teve um papel crítico tanto na fase cristalina final como na composição química final das nanoplaquetas. Vários grupos de investigação prepararam nanopartículas coloidais de EuS, decompondo termicamente ditiocarbamatos de Eu(III).⁶²⁻⁶⁵ Consoante as condições de decomposição, assim se preparam diferentes morfologias.

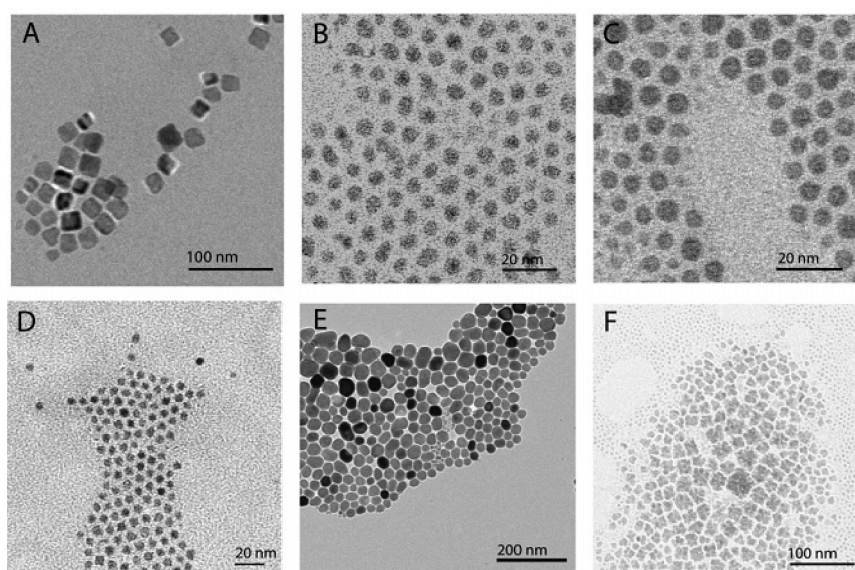


Figura 1.17 – Imagens de TEM de NPs de EuS com diferentes morfologias.⁶²

Também é possível a síntese de óxidos metálicos utilizando o método dos precursores unimoleculares. Saravanan *et al.* utilizaram complexos de *cupferron* M_xCup_x ($\text{M} = \text{metal}$; $\text{Cup} = N\text{-nitrofenilhidroxilamina } \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}^-$), como precursor unimolecular na síntese de nanocristais de ZnO.⁶⁶ Este método permitiu a síntese de ZnO pela decomposição térmica do complexo de $\text{Zn}(\text{II})\text{-cupferron}$, na presença de *n*-octilamina como surfactante.

Outro exemplo da utilização de um precursor unimolecular na síntese de ZnO é o desenvolvido por Chen *et al.* em que utilizaram estearato de zinco (ZnSt_2) na presença de um álcool em solventes não coordenativos, a elevadas temperaturas.⁶⁷ A existência de reacções secundárias resultou em morfologias diferentes, variando apenas o tempo da reacção (Figura 1.18). A ocorrência de uma reacção secundária irreversível, nomeadamente a formação de

ésteres, fornece a energia necessária para o crescimento de nanopartículas de ZnO, quando se utilizam como ligandos ácidos gordos.

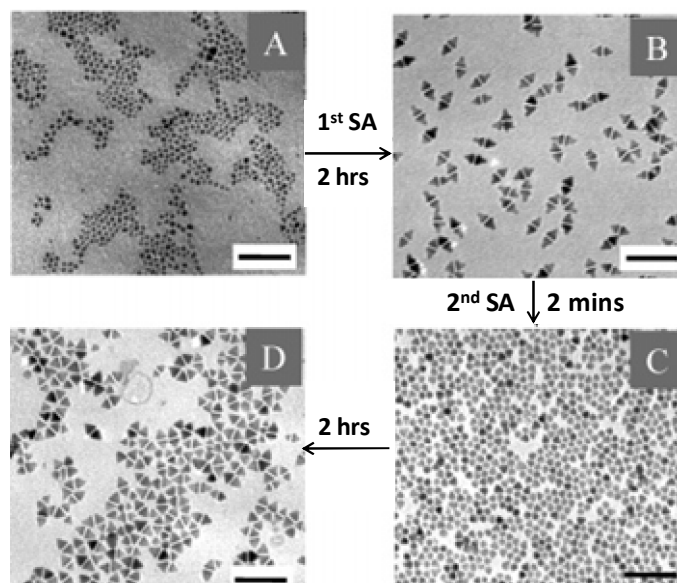


Figura 1.18 - Imagens de TEM que demonstram a evolução de morfologia e tamanho das NPs de ZnO (escala=100nm).⁶⁷

O mais interessante é que, devido à ocorrência de reacções secundárias, onde existe uma dissolução reversível e crescimento irreversível das NPs, este grupo de investigação tornou possível converter as NPs de uma morfologia para a outra e de volta à forma inicial. Estes resultados confirmam que os dois conceitos chave na síntese de nanopartículas semicondutoras, como a distribuição de tamanhos⁶⁸ e um crescimento com uma morfologia seleccionada,⁶⁹ poderão ser explorados em reacções a grande escala.

1.4 Modificação superficial de nanocristais de semicondutores

Devido ao tamanho reduzido das nanopartículas, a área superficial de um sistema nanodisperso é extremamente elevada, e as suas propriedades são em grande parte determinadas pelas características da superfície. Actualmente a estrutura cristalina interna e a estrutura electrónica de diversos semicondutores nanocristalinos encontram-se razoavelmente compreendidas. O mesmo não se pode afirmar relativamente à natureza da superfície dos nanocristais. Para o mesmo volume de material, um sólido nanocristalino, devido à existência de uma área de superfície elevada, apresenta propriedades dependentes

da natureza da superfície significativamente diferentes das encontradas no sólido macrocristalino. Por exemplo, a adsorção de moléculas orgânicas à superfície da partícula causa uma perturbação nos níveis energéticos superficiais, podendo modificar as propriedades do sistema.

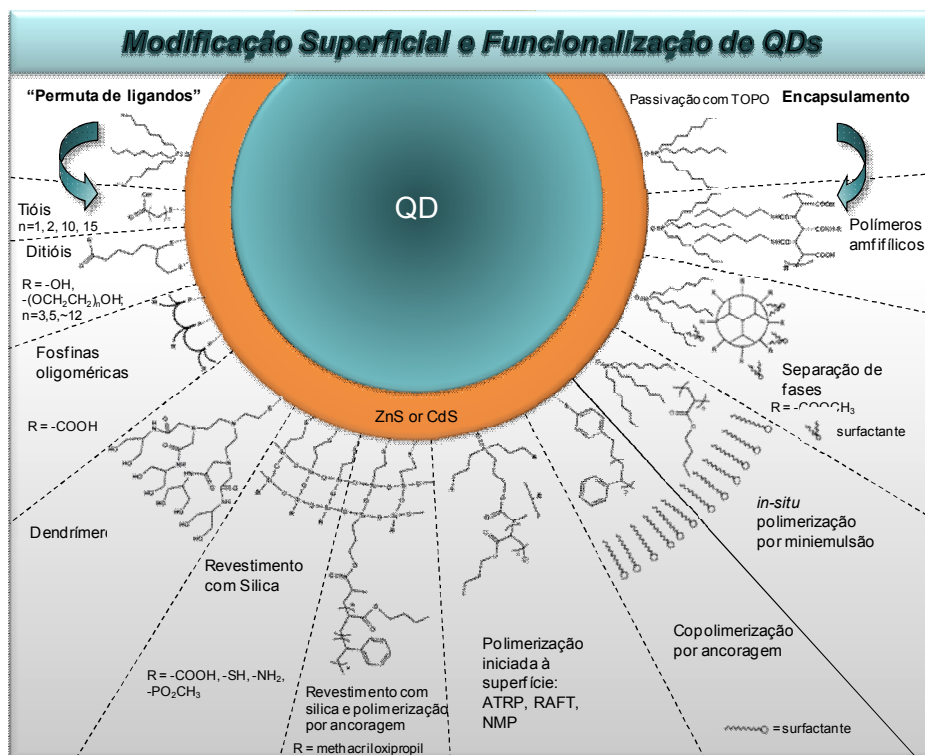


Figura 1.19 – Representação esquemática de diversos métodos de modificação superficial de NPs.⁷⁰

(Cortesia de M.A. Martins)

Normalmente a modificação superficial de nanopartículas tem sido realizada pela ligação de moléculas apropriadas (surfactantes ou polímeros), ou ainda pelo crescimento de um novo material inorgânico resultando na formação de uma coroa uniforme a revestir um núcleo semiconductor (Figura 1.19). A modificação superficial de nanopartículas coloidais tem sido prática frequente nestas últimas décadas por vários motivos:

- Evitar a degradação e/ou aglomeração das nanopartículas;
- Optimizar determinadas propriedades dependentes da superfície, como por exemplo a fotoluminescência;
- Aplicações que requerem a funcionalização química dos ligandos à superfície.

De seguida serão descritos diversas estratégias de modificação superficial.

1.4.1 Reacções por troca de ligandos

Por vezes existe a necessidade de alterar o agente passivante de modo a dispersar as nanopartículas num determinado meio no qual as nanopartículas iniciais não são compatíveis. Actualmente existe um interesse grande de preparar nanopartículas de elevada qualidade em meio aquoso, meio crucial para aplicações biológicas. Existem diversas estratégias de troca de ligandos. Mais recentemente foram preparadas nanopartículas passivadas com tióis de CdS^{71, 72}, CdSe⁷³, CdTe^{74, 75}, PbS⁷⁶ e ZnS⁷⁷. Para o caso dos calcogenetos de cádmio, este tipo de preparação geralmente envolve a reacção entre uma solução aquosa de Cd(II) e uma fonte do calcogeneto na presença de tiolatos, em que estes funcionam como agentes estabilizantes. Outro método para conferir compatibilidade com soluções aquosas é a promoção de reacções químicas à superfície das nanopartículas passivadas organicamente. A transferência de fases destas nanopartículas para as soluções aquosas requer uma funcionalização da superfície com ligandos hidrofílicos.

Para tal, foram desenvolvidos dois processos gerais: a) permuta dos ligandos hidrofóbicos existentes por moléculas hidrofílicas; ou b) encapsulamento das nanopartículas com um revestimento heterofuncional, através de interacções hidrofóbicas com as moléculas passivantes. No primeiro método, a permuta de ligandos envolve a substituição das moléculas passivantes existentes (por exemplo, o TOPO) com ligandos orgânicos bidentados. Estas moléculas bifuncionais coordenam à superfície do nanocristal através de um tiol e, na outra extremidade, contêm grupos grupo hidrofílicos (-OH, -COOH ou -NH₂) que conferem às nanopartículas compatibilidade com soluções aquosas. Existem trabalhos muito diversificados com este tipo de ligandos, no entanto, normalmente com o intuito da sua utilização em aplicações biomédicas.⁷⁸⁻⁸⁰ As moléculas de ligandos tornaram-se cada vez maiores, melhorando a estabilidade das nanopartículas através da permuta de ligandos utilizando dendrímeros.^{81, 82} Estas estruturas supramoleculares oferecem uma protecção adicional às nanopartículas devido ao *cross-linking* dos seus ligandos. O segundo método para promover a hidrofiliidade envolve o crescimento de capas de sílica amorfa nas nanopartículas que poderão, posteriormente, ancorar outras moléculas ou polímeros à sua superfície.⁸³⁻⁸⁶

Além das aplicações biomédicas reservadas para as nanopartículas funcionalizadas, existem ainda outras. Por exemplo, criar uma protecção UV em plásticos ou tornar uma tinta resistente a riscos.

1.4.2 Revestimento com outra fase semicondutora

A preparação de nanoestruturas núcleo/corua constituídas por nanopartículas semicondutoras é um método muito utilizado para ajustar as suas propriedades ópticas.⁸⁷⁻⁸⁹ A passivação de nanopartículas com uma corua inorgânica usando diferentes materiais, de modo a produzir nanoestruturas núcleo/corua é uma área activa de investigação. Este tipo de passivação permite alterar as propriedades físicas e químicas do núcleo dependendo das condições de síntese. Além disso, nas nanoestruturas núcleo/corua são esperadas propriedades únicas que não estão originalmente presentes tanto na corua como no núcleo. Na maioria dos casos, a estrutura electrónica poderá ser descrita do seguinte modo: o núcleo tendo um determinado hiato óptico é passivado por um material com um hiato óptico mais largo. A energia do nível inferior (*bottom*) da banda de condução do material inorgânico passivante é mais elevada que a correspondente ao do núcleo, a energia do nível superior (*top*) da banda de valência da corua é mais baixa que a do correspondente núcleo. A principal consequência desta passivação é que o excitão do núcleo fica impedido de propagar pela partícula compósita. Sendo assim, é obrigado a recombinar enquanto se encontra confinado no núcleo.¹¹ Por vezes este efeito dá origem a um aumento da luminescência relativamente ao nanomaterial preparado sem o referido revestimento.

Por exemplo, Spanhel *et al.*⁹⁰ descreveram a formação de nanopartículas revestidas de CdS/Cd(OH)₂ estabilizadas em água com polifosfatos. Este grupo verificou nestes sistemas um aumento da fotoluminescência em relação às partículas não recobertas de CdS e atribuíram este efeito à corua passivante. Este estudo é algo especulativo no sentido em que não foi efectuado nenhum tipo de estudo de caracterização estrutural. A obtenção de uma corua inorgânica de algumas monocamadas em nanopartículas de semicondutores torna-se num desafio. Actualmente conhecem-se diversos sistemas núcleo/corua; CdS/Ag₂S⁹¹, CdS/ZnS⁹², AgI/Ag₂S⁹³, ZnS/CdSe⁹⁴, ZnSe/CdSe⁹⁵, CdS/HgS⁹⁶, CdS/PbS⁹⁷, HgS/CdS⁹⁸, CdSe/ZnSe⁹⁹, CdSe/ZnS¹⁰⁰⁻¹⁰³, CdSe/CdS¹⁰⁴ e vice-versa¹⁰⁵. Variando a espessura e o hiato óptico da corua poderão ser obtidas uma larga gama de intensidades e emissões espectrais características. O crescimento de um semicondutor com um hiato óptico mais largo relativamente ao semicondutor que irá servir de núcleo resulta num aumento da luminescência devido à redução da ocorrência de recombinações à superfície dos pares electrão-lacuna e, por isso, aumentando o rendimento quântico (Figura 1.20).^{25, 96, 98-101, 104} Um semicondutor com um hiato óptico maior permite uma protecção da superfície contra

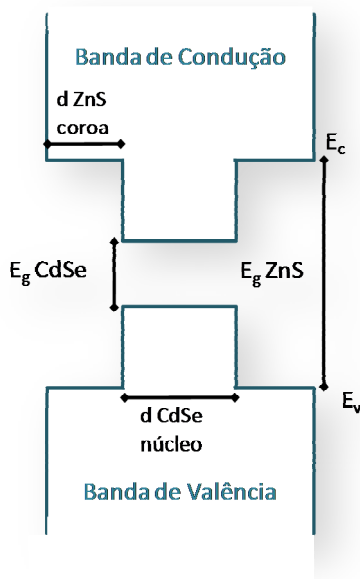


Figura 1.20 – Representação esquemática do diagrama de energia de uma nanoestrutura núcleo/corona CdSe/ZnS.

Têm sido propostos vários métodos para a preparação deste tipo de nanoestruturas. Hoener *et al.*⁹⁵ utilizaram microemulsões de bis-2etil-hexil sulfossuccinato de sódio (AOT) para preparar nanopartículas de CdSe e subsequentemente crescer ZnSe. Esta nanoestrutura foi confirmada por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O método da microemulsão foi utilizado mais tarde por Han *et al.*¹⁰⁶ para o revestimento de CdS com Ag₂S. Tian *et al.*¹⁰⁵ prepararam CdS/CdSe e CdSe/CdS pela adição sequencial de H₂S e H₂Se a uma solução aquosa de Cd(ClO₄)₂ contendo (NaPO₃)₆. Hao *et al.*¹⁰⁷ utilizaram o método da microemulsão para preparar nanoestruturas de CdSe e CdSe/CdS, tendo observado um aumento notável da luminescência de CdSe aquando do revestimento.

Como já foi referido, em 1993, Murray *et al.*¹⁰ descreveram um método de preparação de nanopartículas semicondutoras partindo de um precursor organometálico numa mistura de TOPO/TOP. Têm surgido diversas técnicas de preparação de nanoestruturas núcleo/coroa com base neste método de síntese.^{99, 101, 104} Basicamente a uma dispersão de CdSe neste solvente, são adicionadas nanopartículas de CdS pré-sintetizadas dispersas em piridina, a 100°C, dando origem a nanoestruturas de CdS/CdSe com fotoluminescência intensificada. A qualidade dos produtos resultantes está relacionada com a cristalinidade dos semicondutores, sendo estes favorecidos com temperaturas elevadas. Um procedimento

similar foi utilizado para a síntese de CdSe/ZnS com um elevado rendimento quântico (Figura 1.21).¹⁰¹

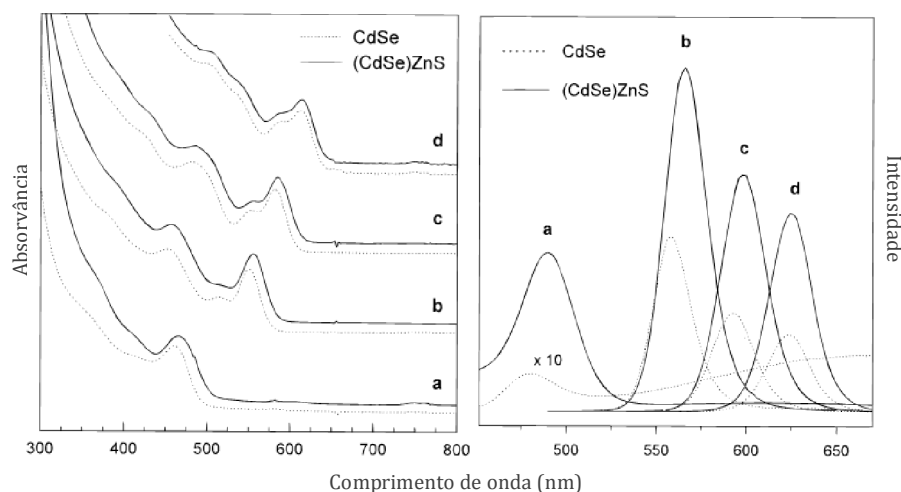


Figura 1.21 – Espectros ópticos de absorção (esquerda) e fotoluminescência (direita) de nanoestruturas de CdSe e CdSe/ZnS com tamanho crescente (a→d).¹⁰¹

Na síntese deste tipo de nanoestruturas também já se utilizaram precursores unimoleculares. Revaprasadu *et al.*¹⁰⁸ desenvolveram um método para a preparação de nanoestruturas monodispersas de CdSe/CdS envolvendo sucessivas decomposições térmicas de $[\{Cd[Se_2CNMe(n-C_6H_{13})]\}_2]$ e $[\{Cd[S_2CNMe(n-C_6H_{13})]\}_2]$ em TOPO. O mesmo grupo estendeu a sua investigação utilizando o método dos precursores unimoleculares a outras combinações núcleo/coroa, particularmente o CdSe/ZnS e CdSe/ZnSe utilizando compostos de bis(hexil)metilditio-/diselenocarbamato de cádmio/zinco.¹⁰⁹ Recentemente surgiu um trabalho por Neves *et al.*¹¹⁰ onde se descreve uma síntese semelhante à anterior substituindo os ditiocarbamatos simples por um complexo aniônico de tris-amino zinco (II) com um contra-íão ditiocarbamato. Este processo permitiu sintetizar nanoestruturas compósitas de CdSe/ZnS de elevada qualidade a uma temperatura de 100°C. Estas nanoestruturas foram posteriormente utilizadas na síntese de híbridos orgânicos/inorgânicos, permitindo manter a elevada intensidade de fotoluminescência, referente à fase nanocristalina semicondutora.¹¹⁰

1.4.3 Capsulação numa matriz polimérica

Materiais semicristalinos ou predominantemente amorfos, tais como alguns polímeros ou materiais siliciosos, também podem ser utilizados como um meio apropriado para promover o crescimento de nanocristais. Nesta secção serão enunciados os principais métodos de encapsulamento de nanopartículas numa matriz polimérica dando especial ênfase ao método da polimerização por miniemulsão *in-situ*, uma vez que foi o método utilizado posteriormente ao longo deste trabalho.

Por vezes recorrem-se a macromoléculas anfifílicas para modificar a superfície das nanopartículas. A funcionalidade mais comum deste tipo de polímeros é uma parte lipofílica intercalada entre as cadeias alifáticas existentes à superfície da nanopartícula revestindo, ou mesmo encapsulando por completo, a nanopartícula mantendo os ligandos originais.^{70, 111} Este tipo de encapsulamento já foi descrito para copolímeros^{112, 113} e fosfolípidos,¹¹⁴⁻¹¹⁶ entre outros.

É possível tirar partido da estabilidade coloidal de nanopartículas passivadas com moléculas orgânicas em meio hidrofóbico, para preparar nanocompósitos poliméricos. Os polímeros constituem um excelente suporte para as nanopartículas, protegendo-as da degradação física/química, facilitando a sua manipulação/processamento e apresentando propriedades mecânicas e ópticas adequadas para se produzirem materiais compósitos que contem nanopartículas de semicondutores. Neste trabalho, o termo nanocompósito refere-se a um material formado pela união de dois ou mais componentes, sendo que um deles possui dimensões nanométricas. As fases sólidas que compõem o nanocompósito poderão ser amorfas, cristalinas, semicristalinas ou uma combinação destas. Podem ser orgânicos, inorgânicos ou ambos e, essencialmente de qualquer composição. O uso combinado de polímeros com nanopartículas consegue produzir um número ilimitado de nanocompósitos com diversas propriedades. Além das propriedades únicas das nanopartículas, é interessante explorar um eventual efeito sinérgico resultante da interacção entre esses componentes e a matriz.

A síntese controlada do polímero na presença de nanopartículas inorgânicas, possibilita um controlo rigoroso sobre as propriedades físicas/químicas da matriz. A afinidade química entre as nanopartículas e o polímero é um aspecto importante a considerar na preparação de nanocompósitos. A compatibilidade do material inorgânico com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas. Tal como já foi referido, pode ser necessário efectuar uma permuta dos ligandos que se

encontram à superfície das nanopartículas, promovendo assim a compatibilização química entre os componentes. No caso de nanopartículas semicondutoras preparadas em solventes tipo TOPO, estas podem ser utilizadas directamente na síntese de nanocompósitos de matriz orgânica uma vez que se encontram passivadas com moléculas de natureza hidrofílica.

Para esta estratégia de preparação de nanocompósitos existem diversas técnicas de síntese de polímeros. Algumas muito utilizadas são: a polimerização em dispersão, a polimerização em massa e a polimerização em emulsão. Recentemente o desenvolvimento de novos métodos de polimerização radicalar, correntemente denominados por métodos de polimerização controlada/“viva”, vieram facultar novas metodologias para preparar materiais poliméricos de forma controlada.¹¹⁷ Nesta secção só será apresentada a polimerização em miniemulsão, que foi utilizada neste trabalho.

Esta técnica foi ensaiada com vários materiais inorgânicos, como o TiO_2 ¹¹⁸⁻¹²⁰ e a SiO_2 ,¹²¹ em que estes foram dispersos no monómero sem tratamento superficial prévio. Mais recentemente o encapsulamento de NPs pela polimerização *in-situ* por miniemulsão foi demonstrado para o poliestireno (PS)^{122, 123}, poli-acrilato de butilo^{122, 124} e um copolímero de PS com poli-metilmetacrilato (PMMA).¹²⁵

Uma miniemulsão é definida como uma dispersão de uma fase em gotas relativamente estáveis numa gama de tamanho de 50-500 nm, em outra fase imiscível e que pode ser preparada aplicando ultra-sons. Esta dispersão pode conter um surfactante e um co-surfactante (ou agente hidrófobo).¹¹⁷ As polimerizações realizadas em miniemulsões cuidadosamente preparadas resultam em partículas com aproximadamente o mesmo tamanho que as gotas iniciais.¹¹⁷ Actualmente, existem na literatura diversos artigos de revisão que tratam diferentes aspectos da polimerização em miniemulsão, desde princípios de funcionamento, a cinética e a preparação de diferentes tipos de partículas através de sistemas em miniemulsão, como também aspectos fundamentais da polimerização de diferentes monómeros, variação da quantidade de surfactante e de cosurfactante e a alteração do iniciador na miniemulsão.^{117, 126} Asua¹¹⁷ descreve ainda assuntos relacionados com o encapsulamento de sólidos inorgânicos. Uma vez que este tipo de polimerização se encontra bem documentado, seguidamente serão apenas referidos alguns aspectos gerais sobre a polimerização em miniemulsão, tal como a adaptação à preparação de alguns nanocompósitos descritos neste trabalho.

Na preparação de uma miniemulsão é necessária uma fase hidrófoba (monómero), uma fase hidrofílica (água), o surfactante e o agente hidrófobo (Figura 1.22). Existem uma série de parâmetros que devem ser controlados para se obter uma miniemulsão com

determinado tamanho médio de partículas, nomeadamente a concentração do surfactante, a concentração do monómero, o tempo no passo de homogeneização (ultra-sons).¹¹⁷

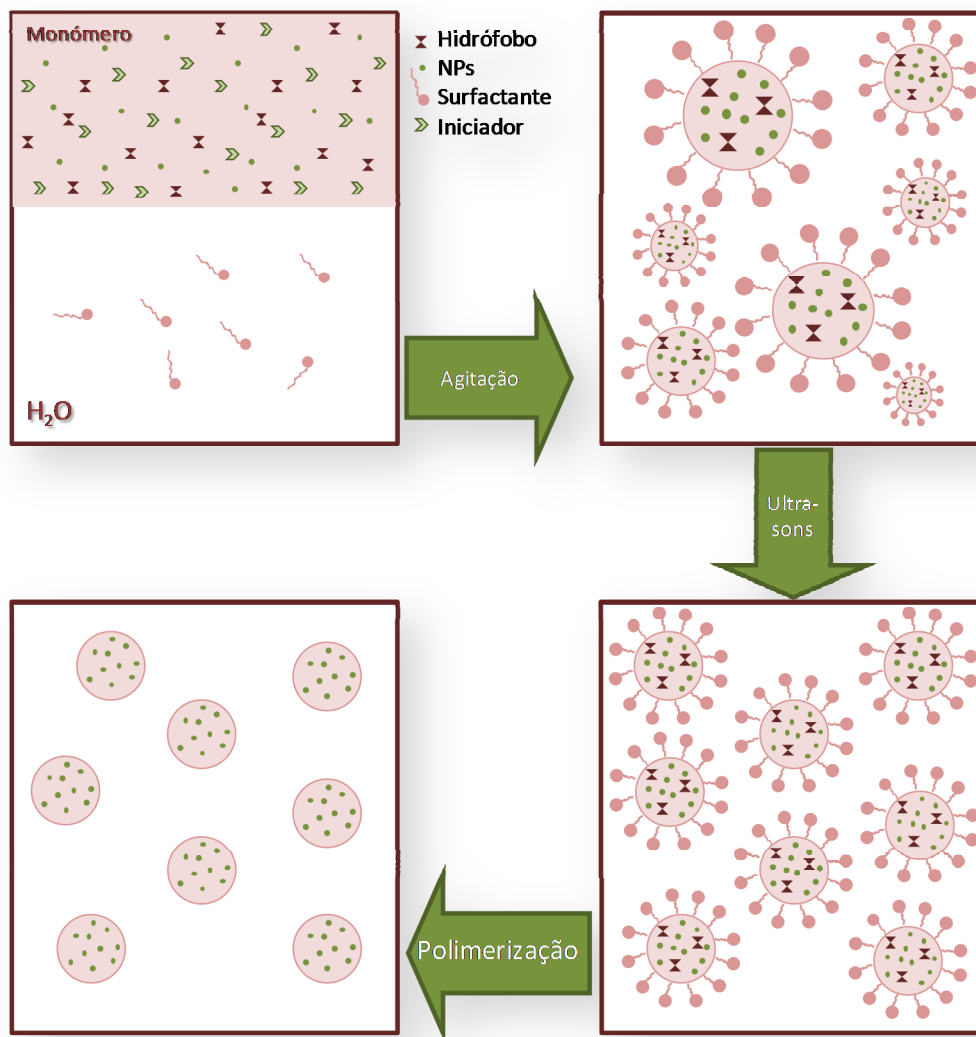


Figura 1.22 – Representação esquemática da polimerização em miniemulsão.

Na maioria dos casos o surfactante utilizado é aniónico, e mais concretamente, o dodecil sulfato de sódio (SDS) tem sido muito utilizado em conjunto com um agente hidrófobo, sendo este solúvel no monómero. A natureza e concentração do surfactante no sistema determinam o tamanho das partículas finais, sendo possível obter-se um tamanho mínimo estável das gotas de monómero. Asua¹¹⁷ garante que o importante é a quantidade relativa de surfactante, sendo que o ideal seria não sobejar após a cobertura total da superfície das gotas de monómero resultantes do processo de homogeneização. No entanto, neste caso a estabilização das gotas de monómero na miniemulsão deve-se essencialmente ao

agente hidrófobo.¹²⁷ Um factor importante para a formulação de uma miniemulsão estável é a escolha do hidrófobo adequado. Sendo que já foram preparadas polimerizações por miniemulsão utilizando como hidrófobo o hexadecano¹²⁸⁻¹³⁰ ou metacrilatos de alquilo reactivos.¹³¹

Para a preparação de uma miniemulsão estável, é fundamental uma mistura eficiente dos vários componentes do sistema, que deve ser efectuada com agitação enérgica para que se formem gotas de monómero na fase aquosa. Numa primeira fase as gotas do monómero apresentam uma distribuição de tamanhos larga (Figura 1.22). De modo a homogeneizar a distribuição de tamanhos, é introduzido uma sonda de ultra-sons que gera fenómenos de cisão entre as gotas de monómero, entrando o sistema num estado de equilíbrio. Nesta etapa as gotas de monómero encontram-se estabilizadas tanto pelo surfactante, que impede o crescimento das partículas por coalescência, como pelo hidrófobo, que evita o crescimento das gotas pelo amadurecimento de Ostwald. De seguida, com o aumento da temperatura e a introdução dos iniciadores de radicais livres, inicia-se a polimerização (Figura 1.22).

A grande vantagem da miniemulsão, reside no facto das gotas de monómero funcionarem como nanoreactores, onde são possíveis decorrerem reacções químicas. A técnica da miniemulsão permite diversas possibilidades que serão, de seguida, enunciadas:

- *Polimerização radicalar*: O processo de miniemulsão permite o uso de combinações de monómeros a fim de obter látexes estáveis em água.¹²⁷
- *Poliadição e policondensação*: O processo de miniemulsão não é limitado à polimerização radicalar. Na miniemulsão, também podem ser realizadas as reacções de poliadição e de policondensação. Dependendo do tipo e da quantidade de surfactante, é possível obter um tamanho de partícula entre 60 e 400 nm. Aqui, a síntese dos poliuretanos, as poliamidas e as resinas de cola epóxi dentro das gotas são de interesse especial.¹²⁶
- *Reacções enzimáticas*: O processo de miniemulsão é igualmente adequado para reacções enzimáticas. As gotas hidrofóbicas têm uma grande área de superfície para a adsorção de enzimas, que poderão servir para catalisar determinadas reacções. Aqui, os poliésteres podem ser formados, mas também podem ser executadas reacções como a esterificação e saponificação de moléculas de baixo peso molecular.¹³²
- *Formação de nanocápsulas*: O processo de miniemulsão permite igualmente a formação de nanocápsulas com núcleos líquidos hidrofóbicos ou hidrofílicos. Estas cápsulas são de interesse elevado para aplicações biomédicas.¹³³

- *Encapsulamento de pigmentos*: Para revestimentos, é uma vantagem o encapsulamento de pigmentos numa coroa de polímero. O processo de miniemulsão permite o encapsulamento eficaz de pigmentos diferentes ou de outras partículas inorgânicas, por exemplo *negro de carbono* e magnetite.¹³⁴
- *Partículas semicondutoras*: O processo de miniemulsão pode igualmente ser usado para a formulação de dispersões com partículas poliméricas semicondutoras para a aplicação em fotodíodos ou em células solares. Aqui, são testadas diferentes estratégias para o comportamento de fase de misturas poliméricas dentro das nanopartículas.
- *Partículas para aplicações biomédicas*: A síntese de nanopartículas fluorescentes e/ou magnéticas com uma superfície definida e funcionalizada de modo a adquirirem selectividade para determinadas células.¹²⁴

1.5 Enquadramento e objectivos deste trabalho de investigação

Os sólidos com dimensões no regime nanométrico definem uma nova classe de materiais. Os semicondutores com estas dimensões apresentam mudanças extraordinárias nas suas propriedades físicas e químicas. Existe um interesse crescente no estudo destas nanoestruturas uma vez que ainda há muito para explorar. Torna-se relevante distinguir a importância do aperfeiçoamento de métodos de síntese dos nanomateriais com potencial para aplicações futuras, bem como os métodos que permitem transformar estes materiais em nanoestruturas funcionais. Foi neste contexto que se baseou esta tese.

No **Capítulo 2** apresentam-se os resultados de investigação da química de formação de nanopartículas de ZnO dopadas com iões de metais de transição. O interesse nestes nanomateriais centrou-se sobretudo nas propriedades ópticas e, em particular para o ZnO dopado com iões lantanídeo, nas propriedades de fotoluminescência. Foram efectuados estudos para investigar a localização do ião dopante na matriz do ZnO. Posteriormente foram investigados processos de polimerização *in situ* por miniemulsão, que conduziram à formação de emulsões estáveis contendo partículas compósitas do semicondutor ZnO dopado e polímero. Neste caso optou-se também por estudar a utilização de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição do bloco-d. O objectivo foi averiguar o efeito deste processo de síntese nas propriedades ópticas/magnéticas dos nanocristais de ZnO dopados,

nomeadamente ao nível da superfície. Neste contexto, os métodos de modificação superficial foram igualmente explorados.

No **Capítulo 3** descreveu-se a síntese de complexos de zinco (II) (tipo $[Zn(amina)_xRR'dtc_3]$) no sentido de serem investigados como precursores unimoleculares na síntese de nanoestruturas de ZnS e ZnSe. Nas nanoestruturas de ZnS centralizou-se o interesse na fase cristalina sintetizada, além das suas propriedades morfológicas singulares. Para as nanoestruturas de ZnSe foram apenas efectuados estudos preliminares, de modo a comprovar a exequibilidade do método.

No **Capítulo 4** dedica-se ao estudo de nanoestruturas de sulfuretos de lantanídeos. Neste capítulo foram sintetizados complexos de ditiocarbamato de vários lantanídeos. Alguns destes complexos foram utilizados para a preparação de nanopartículas de sulfuretos de lantanídeos, nomeadamente EuS e ErS. A influência de vários parâmetros experimentais nas características finais das nanopartículas foi investigada, particularmente nas propriedades morfológicas e magnéticas. Foi estudada em particular a inserção das nanopartículas de EuS em diversas matrizes poliméricas e processos de modificação superficial associados. Foram efectuados estudos de polimerização *in situ* que conduziram à formação de emulsões estáveis compostas por nanopartículas compósitas contendo a fase semicondutora e polímero. Para todos os materiais compósitos preparados foram avaliadas as propriedades magnéticas de forma a se compreender as alterações apresentadas pelo nanocompósito em relação aos componentes nanocristalinos.

No **Capítulo 5** descreve-se a síntese de nanoestruturas de ZnSe e ZnSe modificadas superficialmente com ZnS. Neste capítulo canalizou-se o trabalho para a síntese de nanomateriais de modo *Verde*, amigo do ambiente. O método a investigar consistiu basicamente na injeção de soluções contendo precursores em solventes de ponto de ebulição elevado para a síntese de nanoestruturas de ZnSe e ZnSe/ZnS. Numa primeira tentativa recorreram-se a solventes de origem sintética já descritos na literatura, para, de seguida, passar para óleos de origem vegetal. Foram estudadas as propriedades fotoluminescentes destas nanoestruturas, bem como a sua composição à superfície, antes e após revestimento com a segunda fase semicondutora (ZnS). O objectivo principal deste capítulo foi de obter conhecimentos ao nível da síntese de semicondutores nanocristalinos em óleos vegetais, tendo em vista a possibilidade de virem a ser utilizados substituindo os solventes de origem sintética (tipo TOPO).

1.6 Referências

1. Feynman, R. P., There's plenty of room at the bottom. *Eng Sci* **1960**, 23, 22.
2. Fujimasa, I., *Micromachines: A new era in mechanical engeneering*. Oxford University Press: Oxford, 1996.
3. Genzer, J.; Efimenko, K., Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review *Biofouling* **2006**, 22, (5), 339.
4. <http://nanotechweb.org/cws/article/tech/21936>. (Junho de 2008).
5. Bergeron, V.; Quere, D., Water droplets make an impact. *Phys World* **2001**, 14, 27.
6. <http://www.diatom.acnatsci.org/AlgaeImage>. (Junho de 2008).
7. Arribart, H.; Bensaude-Vincent, B., Chemist's defiance: imitating the beauty of living things *Recherche* **1999**, 325, 56.
8. Rao, C. N. R.; Muller, A.; Cheetham, A. K., *The Chemistry of Nanomaterials*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
9. Weller, H., Quantized semiconductor particles - A novel state of matter for materials science. *Adv Mater* **1993**, 5, (2), 88.
10. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J Am Chem Soc* **1993**, 115, (19), 8706.
11. Schmid, G., *Nanoparticles*. Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
12. Brus, L. E., Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites - The size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys* **1984**, 80, (9), 4403.
13. Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., Semiconductor crystallites - A class of large molecules. *Accounts Chem Res* **1990**, 23, (6), 183.
14. <http://www.nn-labs.com/CdSe-orderform.htm>. (3 de Julho de 2008).
15. Monteiro, O. C.; Nogueira, H. I. S.; Trindade, T.; Motevalli, M., Use of dialkyldithiocarbamate complexes of bismuth(III) for the preparation of nano- and micro-sized Bi₂S₃ particles and the X-ray crystal structures of [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)}₃] and [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)₃}(C₁₂H₈N₂)]. *Chem Mater* **2001**, 13, (6), 2103.
16. Chen, X. J.; Xu, H. F.; Xu, N. S.; Zhao, F. H.; Lin, W. J.; Lin, G.; Fu, Y. L.; Huang, Z. L.; Wang, H. Z.; Wu, M. M., Kinetically controlled synthesis of wurtzite ZnS nanorods through mild thermolysis of a covalent organic-inorganic network. *Inorg Chem* **2003**, 42, (9), 3100.

17. Huang, X. Y.; Li, J.; Zhang, Y.; Mascarenhas, A., From 1D chain to 3D network: Tuning hybrid II-VI nanostructures and their optical properties. *J Am Chem Soc* **2003**, 125, (23), 7049.
18. Yu, S. H.; Yang, J.; Qian, Y. T.; Yoshimura, M., Optical properties of ZnS nanosheets, ZnO dendrites, and their lamellar precursor ZnS center dot $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_{0.5}$. *Chem Phys Lett* **2002**, 361, (5-6), 362.
19. Sandroff, C. J.; Hwang, D. M.; Chung, W. M., Carrier confinement and spectral crystallite dimensions in layered semiconductor colloids. *Phys Rev B* **1986**, 33, (8), 5953.
20. Sandroff, C. J.; Kelty, S. P.; Hwang, D. M., Clusters in solution - Groth and optical properties of layered semiconductors with hexagonal and honeycomb structures. *J Chem Phys* **1986**, 85, (9), 5337.
21. Micic, O. I.; Nenadovic, M. T.; Peterson, M. W.; Nozik, A. J., Size quantization in layered semiconductor colloids with tetrahedral bonding - HgI_2 . *J Phys Chem* **1987**, 91, (6), 1295.
22. Levy, L.; Hocheplied, J. F.; Pileni, M. P., Control of the size and composition of three dimensionally diluted magnetic semiconductor clusters. *J Phys Chem* **1996**, 100, (47), 18322.
23. Furdyna, J. K., Diluted magnetic semiconductors. *Jpn J Appl Phys* **1988**, 64, (4), R29.
24. Sapra, S.; Nanda, J.; Anand, A.; Bhat, S. V.; Sarma, D. D., Optical and magnetic properties of manganese-doped zinc sulfide nanoclusters. *J Nanosc Nanotech* **2003**, 3, (5), 392.
25. Alivisatos, A. P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J Phys Chem* **1996**, 100, (31), 13226.
26. Aparisi, A.; Fornes, V.; Marquez, F.; Moreno, R.; Lopez, C.; Meseguer, F., Synthesis and optical properties of CdS and Ge clusters in zeolite cages. *Solid-State Electron* **1996**, 40, (1-8), 641.
27. Bouvy, C.; Marine, W.; Sporken, R.; Su, B. L., Nanosized ZnO confined inside a Faujasite X zeolite matrix: Characterization and optical properties. *Colloid Surface A* **2007**, 300, (1-2), 145.
28. Pourahmad, A.; Sohrabnezhad, S.; Sadjadic, M. S.; Zare, K., Preparation and characterization of host (mesoporous aluminosilicate material)-guest (semiconductor nanoparticles) nanocomposite materials. *Mater Lett* **2008**, 62, 655.
29. Li, Y. D.; Ding, Y.; Wang, Z. Y., A novel chemical route to ZnTe semiconductor nanorods. *Adv Mater* **1999**, 11, (10), 847.
30. Qian, Y. T., Solvothermal synthesis of nanocrystalline III-V semiconductors. *Adv Mater* **1999**, 11, (13), 1101.
31. Sun, S. Q.; Li, T., Synthesis and characterization of CdS nanoparticles and nanorods via solvo-hydrothermal route. *Cryst Growth Des* **2007**, 7, 2367.

32. Seoudi, R.; Elokr, M. M.; Shabaka, A. A.; Sobhl, A., Synthesis, characterization, and electrical properties studies of cadmium selenide nanoparticle. *Phys B* **2008**, 403, 152.
33. Tonto, P.; Mekasuwandumrong, O.; Phatanasri, S.; Pavarajarn, V.; Prasertthdam, P., Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols. *Ceram Int* **2008**, 34, 57.
34. Henglein, A., Photo-degradation and fluorescence of colloidal-cadmium sulfide in aqueous solution. *Phys Chem Chem Phys* **1982**, 86, (4), 301.
35. Spanhel, L.; Anderson, M. A., Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *J Am Chem Soc* **1991**, 113, (8), 2826.
36. Rossetti, R.; Hull, R.; Gibson, J. M.; Brus, L. E., Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the almost equal to 15 to 50 Å size range - Evolution from molecular to bulk semiconducting properties. *J Chem Phys* **1985**, 82, (1), 552.
37. Warad, H. C.; Ghosh, S. C.; Hemtanon, B.; Thanachayanont, C.; Dutta, J., Luminescent nanoparticles of Mn doped ZnS passivated with sodium hexametaphosphate. *Sci Technol Adv Mater* **2005**, 6, 296.
38. Raevskaya, A. E.; Stroyuk, A. L.; Kuchmiy, S. Y., Preparation of colloidal CdSe and CdS/CdSe nanoparticles from sodium selenosulfate in aqueous polymers solutions. *J Colloid Interface Sci* **2006**, 302, (1), 133.
39. Gaponik, N.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Eychmuller, A.; Weller, H., Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes. *J Phys Chem B* **2002**, 106, (29), 7177.
40. Khanna, P. K.; Singh, N., Light emitting CdS quantum dots in PMMA: Synthesis and optical studies. *J Lumin* **2007**, 127, (2), 474.
41. Green, M.; Harwood, H.; Barrowman, C.; Rahman, P.; Eggeman, A.; Festry, F.; Dobson, P.; Ng, T., A facile route to CdTe nanoparticles and their use in bio-labelling. *J Mater Chem* **2007**, 17, (19), 1989.
42. Andelman, T.; Gong, Y. Y.; Polking, M.; Yin, M.; Kuskovsky, I.; Neumark, G.; O'Brien, S., Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals. *J Phys Chem B* **2005**, 109, (30), 14314.
43. Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals. *J Am Chem Soc* **2000**, 122, (51), 12700.
44. Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P., Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **2000**, 404, (6773), 59.

45. Talapin, D. V.; Nelson, J. H.; Shevchenko, E. V.; Aloni, S.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P., Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nano Lett* **2007**, 7, (10), 2951.
46. Kumar, S.; Ade, M.; Nann, T., Synthesis and structural metastability of CdTe nanowires. *Chem-Eur J* **2005**, 11, (7), 2220.
47. Kumar, S.; Nann, T., Hexagonal CdTe nanoparticles of various morphologies. *Chem Commun* **2003**, (19), 2478.
48. Kumar, S.; Nann, T., Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small* **2006**, 2, (3), 316.
49. Dance, I. G.; Choy, A.; Scudder, M. L., Syntheses, properties and molecular crystal structures of $(\text{Me}_4\text{N})_4[\text{S}_4\text{Zn}_{10}(\text{SPh})_{16}]$ $(\text{Me}_4\text{N})\text{N}[\text{Se}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{16}]$ - Molecular supertetrahedral fragments of the cubic metal chalcogenide lattice. *J Am Chem Soc* **1984**, 106, (21), 6285.
50. Thoma, S. G.; Sanchez, A.; Provencio, P. P.; Abrams, B. L.; Wilcoxon, J. P., Synthesis, optical properties, and growth mechanism of blue-emitting CdSe nanorods. *J Am Chem Soc* **2005**, 127, (20), 7611.
51. Cumberland, S. L.; Hanif, K. M.; Javier, A.; Khitrov, G. A.; Strouse, G. F.; Woessner, S. M.; Yun, C. S., Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials. *Chem Mater* **2002**, 14, (4), 1576.
52. Trindade, T.; O'Brien, P., A single source approach to the synthesis of CdSe nanocrystallites. *Adv Mater* **1996**, 8, (2), 161.
53. Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. M., Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach. *Chem Mater* **1997**, 9, (2), 523.
54. Trindade, T. The synthesis of metal chalcogenide nanocrystallites using single molecular precursors. Tese de Doutorado, Universidade de Londres, Londres, 1996.
55. Ludolph, B.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N., Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide. *Chem Commun* **1998**, (17), 1849.
56. Revaprasadu, N.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Zulu, M. M.; Wakefield, G., Single-source molecular precursors for the deposition of zinc selenide quantum dots. *J Mater Chem* **1998**, 8, (8), 1885.
57. Crouch, D. J.; O'Brien, P.; Malik, M. A.; Skabara, P. J.; Wright, S. P., A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor. *Chem Commun* **2003**, 12, 1454.

58. Nair, P. S.; Radhakrishnan, T.; Revaprasadu, N.; Kolawole, G.; O'Brien, P., Cadmium ethylxanthate: A novel single-source precursor for the preparation of CdS nanoparticles. *J Mater Chem* **2002**, 12, (9), 2722.
59. Nair, P. S.; Radhakrishnan, T.; Revaprasadu, N.; Kolawole, G. A.; O'Brien, P., A single-source route to CdS nanorods. *Chem Commun* **2002**, (6), 564.
60. DeGroot, M. W.; Atkins, K. M.; Borecki, A.; Rosner, H.; Corrigan, J. F., A molecular precursor approach for the synthesis of composition-controlled $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ nanoparticles. *J Mater Chem* **2008**, 18, 1123.
61. Han, W.; Gao, M. Y., Investigations on iron sulfide nanosheets prepared via a single-source precursor approach. *Cryst Growth Des* **2008**, 8, (3), 1023.
62. Mirkovic, T.; Hines, M. A.; Nair, P. S.; Scholes, G. D., Single-source precursor route for the synthesis of EuS nanocrystals. *Chem Mater* **2005**, 17, (13), 3451.
63. Zhao, F.; Sun, H. L.; Su, G.; Gao, S., Synthesis and size-dependent magnetic properties of monodisperse EuS nanocrystals. *Small* **2006**, 2, (2), 244.
64. Regulacio, M. D.; Tomson, N.; Stoll, S. L., Dithiocarbamate precursors for rare-earth sulfides. *Chem Mater* **2005**, 17, (12), 3114.
65. Zhao, F.; Gao, S., Pyrolysis of single molecular precursor for monodisperse lanthanide sulfide/oxysulfide nanocrystals. *J Mater Chem* **2008**, 18, 949.
66. Saravanan, P.; Alam, S.; Mathur, G. N., Synthesis of ZnO and ZnS nanocrystals by thermal decomposition of zinc(II) cupferron complex. *Mater Lett* **2004**, 58, (27-28), 3528.
67. Chen, Y. F.; Kim, M.; Lian, G.; Johnson, M. B.; Peng, X. G., Side reactions in controlling the quality, yield, and stability of high quality colloidal nanocrystals. *J Am Chem Soc* **2005**, 127, (38), 13331.
68. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P., Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "Focusing" of size distributions. *J Am Chem Soc* **1998**, 120, (21), 5343.
69. Peng, Z. A.; Peng, X., Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. *J Am Chem Soc* **2001**, 123, (7), 1389.
70. Jorge, P.; Martins, M. A.; Trindade, T.; Santos, J. L.; Farahi, F., Optical fiber sensing using quantum dots. *Sensors* **2007**, 7, 3489.
71. Uchihara, T.; Maedomari, S.; Komesu, T.; Tanaka, K., Influences of proton-dissociation equilibrium of capping agents on the photo-chemical events of the colloidal solutions containing the thiol-capped cadmium sulfide particles. *J Photoch Photobio A* **2004**, 161, (2-3), 227.

72. Wuister, S. F.; Meijerink, A., Synthesis and luminescence of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane capped CdS quantum dots. *J Lumin* **2003**, 102, 338.
73. Sih, B. C.; Wolf, M., CdSe nanorods functionalized with thiol-anchored oligothiophenes. *J Phys Chem C* **2007**, 111, 17184.
74. Lei, Y.; Jiang, C. Y.; Liu, S. J.; Miao, Y. M.; Zou, B. S., A clean route for preparation of CdTe nanocrystals and their conjugation with bacterium. *J Nanosc Nanotech* **2006**, 6, (12), 3784.
75. Shang, Q. K.; Wang, H. D.; Yu, H.; Shan, G. Y.; Yan, R., Effect of phenylalanine on photoluminescence and stability of CdTe nanocrystals capped with thioglycolic acid. *Colloid Surface A* **2007**, 294, (1-3), 86.
76. Zhao, X. S.; Xu, S. Y.; Liang, L. Y.; Li, T.; Cauchi, S., Luminescent stability of water-soluble PbS nanoparticles. *J Mater Sci* **2007**, 42, (12), 4265.
77. Chatterjee, A.; Priyam, A.; Bhattacharya, S. C.; Saha, A., Differential growth and photoluminescence of ZnS nanocrystals with variation of surfactant molecules. *Colloid Surface A* **2007**, 297, (1-3), 258.
78. Liu, T. C.; Huang, Z. L.; Wang, H. Q.; Wang, J. H.; Li, X. Q.; Zhao, Y. D.; Luo, Q. M., Temperature-dependent photoluminescence of water-soluble quantum dots for a bioprobe. *Anal Chim Acta* **2006**, 559, (1), 120.
79. Liu, Y. S.; Sun, Y. H.; Vernier, P. T.; Liang, C. H.; Chong, S. Y. C.; Gundersen, M. A., pH-sensitive photoluminescence of CdSe/ZnSe/ZnS quantum dots in human ovarian cancer cells. *J Phys Chem C* **2007**, 111, (7), 2872.
80. Huang, C. P.; Liu, H. W.; Tsao, C. Y.; Yin, L. T.; Chiu, S. F.; Chen, T. M., Plate-based biochemical assay using quantum dots as a fluorescent labeling agent. *Sensor Actuat B - Chem* **2005**, 108, (1-2), 713.
81. Guo, W.; Li, J. J.; Wang, Y. A.; Peng, X., Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals in Dendron Boxes: Superior Chemical, Photochemical and Thermal Stability. *J Am Chem Soc* **2003**, 125, (13), 3901.
82. Guo, W.; Peng, X., Nanocrystal in dendron-box: a versatile solution to the chemical, photochemical, and thermal instability of colloidal nanocrystals. *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, (8-10), 989.
83. Alejandro-Arellano, M.; Ung, T.; Blanco, A.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M., Silica-coated metals and semiconductors. Stabilization and nanostructuring. *Pure Appl Chem* **2000**, 72, (1-2), 257.
84. Correa-Duarte, M. A.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L. M., Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure. *Chem Phys Lett* **1998**, 286, (5-6), 497.

85. Gerion, D.; Pinaud, F.; Williams, S. C.; Parak, W. J.; Zanchet, D.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P., Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots. *J Phys Chem B* **2001**, 105, (37), 8861.
86. Jana, N. R.; Earhart, C.; Ying, J. Y., Synthesis of water-soluble and functionalized nanoparticles by silica coating. *Chem Mater* **2007**, 19, (21), 5074.
87. Alivisatos, A. P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* **1996**, 271, (5251), 933.
88. Beecroft, L. L.; Ober, C. K., Nanocomposite materials for optical applications. *Chem Mater* **1997**, 9, (6), 1302.
89. Vossmeier, T.; Jia, S.; Delonno, E.; Diehl, M. R.; Kim, S. H.; Peng, X.; Alivisatos, A. P.; Heath, J. R., Combinatorial approaches toward patterning nanocrystals. *Jpn J Appl Phys* **1998**, 37, 3664.
90. Spanhel, L.; Haase, M.; Weller, H.; Henglein, A., Photochemistry of colloidal semiconductors: Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. *J Am Chem Soc* **1987**, 109, (19), 5649.
91. Spanhel, L.; Weller, H.; Fojtik, A.; Henglein, A., Photochemistry of semiconductor colloids - Strong luminescing CdS and CdS-Ag₂S particles. *Phys Chem Chem Phys* **1987**, 1, (2), 88.
92. Youn, H. C.; Baral, S.; Fendler, J. H., Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in-situ generated mixed CdS and ZnS semiconductor particles - Preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. *J Phys Chem* **1988**, 92, (22), 6320.
93. Henglein, A.; Gutierrez, M.; Weller, H.; Fojtik, A.; Jirkovsky, J., Photochemistry of colloidal semiconductors - Reactions and fluorescence of AgI and AgI-Ag₂S colloids. *Phys Chem Chem Phys* **1989**, 1, (5), 593.
94. Kortan, A. R.; Hull, R.; Opila, R. L.; Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Carroll, P. J.; Brus, L. E., Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. *J Am Chem Soc* **1990**, 112, (4), 1327.
95. Hoener, C. F.; Allan, K. A.; Bard, A. J.; Campion, A.; Fox, M. A.; Mallouk, T. E.; Webber, S. E.; White, J. M., Demonstration of a shell core structure in layered CdSe/ZnSe small particles by X-ray photoelectron and auger spectroscopies. *J Phys Chem* **1992**, 96, (9), 3812.
96. Eychemuller, A.; Hasselbarth, A.; Weller, H., Quantum-sized HgS in contact with quantum-sized CdS colloids. *J Lumin* **1992**, 53, (1-6), 113.
97. Zhou, H. S.; Honma, I.; Komiyama, H.; Haus, J. W., Coated semiconductor nanoparticles - The CdS/PbS system synthesis and properties. *J Phys Chem* **1993**, 97, (4), 895.

98. Hasselbarth, A.; Eychmuller, A.; Eichberger, R.; Giersig, M.; Mews, A.; Weller, H., Chemistry and photophysics of mixed CdS/HgS colloids. *J Phys Chem* **1993**, 97, (20), 5333.
99. Danek, M.; Jensen, K. F.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G., Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe. *Chem Mater* **1996**, 8, (1), 173.
100. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. *J Phys Chem* **1996**, 100, (2), 468.
101. Dabbousi, B. O.; RodriguezViejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G., (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J Phys Chem B* **1997**, 101, (46), 9463.
102. Rodriguez-Viejo, J.; Jensen, K. F.; Mattoussi, H.; Michel, J.; Dabbousi, B. O.; Bawendi, M. G., Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites. *Appl Phys Lett* **1997**, 70, (16), 2132.
103. Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G., The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state. *J Chem Phys* **1997**, 106, (23), 9869.
104. Peng, X. G.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P., Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *J Am Chem Soc* **1997**, 119, (30), 7019.
105. Tian, Y. C.; Newton, T.; Kotov, N. A.; Guldi, D. M.; Fendler, J. H., Coupled composite CdS-CdSe and core-shell types of (CdS)CdSe and (CdSe)CdS nanoparticles. *J Phys Chem* **1996**, 100, (21), 8927.
106. Han, M. Y.; Huang, W.; Chew, C. H.; Gan, L. M.; Zhang, X. J.; Ji, W., Large nonlinear absorption in coated Ag₂S/CdS nanoparticles by inverse microemulsion. *J Phys Chem B* **1998**, 102, (11), 1884.
107. Hao, E. C.; Sun, H. P.; Zhou, Z.; Liu, J. Q.; Yang, B.; Shen, J. C., Synthesis and optical properties of CdSe and CdSe/CdS nanoparticles. *Chem Mater* **1999**, 11, (11), 3096.
108. Revaprasadu, N.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Wakefield, G., A simple route to synthesise nanodimensional CdSe/CdS core-shell structures from single molecule precursors. *Chem Commun* **1999**, (16), 1573.
109. Malik, M. A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N., A simple route to the synthesis of core/shell nanoparticles of chalcogenides. *Chem Mater* **2002**, 14, (5), 2004.

110. Neves, M., C.; Martins, M. A.; Soares-Santos, P. C. R.; Rauwel, P.; Ferreira, R. A. S.; Monteiro, T.; Carlos, L., D.; Trindade, T., Photoluminescent, transparent and flexible di-ureasil hybrids containing CdSe/ZnS quantum dots. *Nanotechnology* **2008**, 19, (15), 155601.
111. Hezinger, A. F. E.; Tessmar, J.; Gopferich, A., Polymer coating of quantum dots - A powerful tool toward diagnostics and sensorics. *Eur J Pharm Biopharm* **2008**, 68, 138.
112. Pellegrino, T.; Manna, L.; Kudera, S.; Liedl, T.; Koktysh, D.; Rogach, A. L.; Keller, S.; Radler, J.; Natile, G.; Parak, W. J., Hydrophobic nanocrystals coated with an amphiphilic polymer shell: A general route to water soluble nanocrystals. *Nano Lett* **2004**, 4, (4), 703.
113. Gao, X. H.; Cui, Y. Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K.; Nie, S. M., In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nat Biotechnol* **2004**, 22, (8), 969.
114. Dubertret, B.; Skourides, P.; Norris, D. J.; Noireaux, V.; Brivanlou, A. H.; Libchaber, A., In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science* **2002**, 298, (5599), 1759.
115. Carion, O.; Mahler, B.; Pons, T.; Dubertret, B., Synthesis, encapsulation, purification and coupling of single quantum dots in phospholipid micelles for their use in cellular and in vivo imaging. *Nat Protoc* **2007**, 2, 2383.
116. Liu, S. W.; Lee, C. M.; Wang, S. N.; Lu, D. R., A new bioimaging carrier for fluorescent quantum dots: Phospholipid nanoemulsion mimicking natural lipoprotein core. *Drug Deliv* **2006**, 13, (2), 159.
117. Asua, J. M., Miniemulsion polymerization. *Prog Polym Sci* **2002**, 27, (7), 1283.
118. Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S., Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. I. Dispersion of titanium dioxide particles in organic media using OLOA 370 as stabilizer. *J Polym Sci Pol Chem* **2000**, 38, (24), 4419.
119. Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S., Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. II. Preparation and characterization of styrene miniemulsion droplets containing TiO₂ particles. *J Polym Sci Pol Chem* **2000**, 38, (24), 4431.
120. Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S., Encapsulation of inorganic particles via miniemulsion polymerization. III. Characterization of encapsulation. *J Polym Sci Pol Chem* **2000**, 38, (24), 4441.
121. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization. *Langmuir* **2001**, 17, (19), 5775.
122. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Monteiro, I.; Trindade, T., Polymer encapsulation of CdE (E = S, Se) quantum dot ensembles via in-situ radical polymerization in miniemulsion. *J Nanosc Nanotech* **2005**, 5, (5), 766.

123. Joumaa, N.; Lansalot, M.; Theretz, A.; Elaissari, A., Synthesis of quantum dot-tagged submicrometer polystyrene particles by miniemulsion polymerization. *Langmuir* **2006**, 22, (4), 1810.
124. Martins, M. A.; Neves, M. C.; Esteves, A. C. C.; Girginova, P. I.; Guiomar, A. J.; Amaral, V. S.; Trindade, T., Biofunctionalized ferromagnetic CoPt₃/polymer nanocomposites. *Nanotechnology* **2007**, 18, (21).
125. Fleischhaker, F.; Zentel, R., Photonic crystals from core-shell colloids with incorporated highly fluorescent quantum dots. *Chem Mater* **2005**, 17, (6), 1346.
126. Antonietti, M.; Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions. *Prog Polym Sci* **2002**, 27, (4), 689.
127. Landfester, K., Polyreactions in Miniemulsions. *Macromol Rapid Comm* **2001**, 22, (12), 896.
128. Choi, Y. T.; Elaasser, M. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W., Polymerization of styrene miniemulsions. *J Polym Sci Pol Chem* **1985**, 23, (12), 2973.
129. Delgado, J.; Elaasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate - Differences between the miniemulsion copolymerization and the emulsion copolymerization processes *J Polym Sci Pol Chem* **1986**, 24, (5), 861.
130. Ugelstad, J.; Elaasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., Emulsion polymerization - Initiation of polymerization in monomer droplets. *J Polym Sci Pol Lett* **1973**, 11, (8), 503.
131. Chern, C. S.; Chen, T. J., Miniemulsion polymerization of styrene using alkyl methacrylates as the reactive cosurfactant. *Colloid Polym Sci* **1997**, 275, (6), 546.
132. Barrere, M.; Landfester, K., Polyester synthesis in aqueous miniemulsion. *Polymer* **2003**, 44, (10), 2833.
133. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization. *Langmuir* **2001**, 17, (3), 908.
134. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., Encapsulation of carbon black by miniemulsion polymerization. *Macromol Chem Phys* **2001**, 202, (1), 51.

Capítulo 2

*Nanoestruturas de
ZnO dopado com
íons de metais de
transição*

2.1	Introdução	- 51 -
2.2	Nanoestruturas de ZnO dopado com íons de metais de transição do bloco- <i>d</i>	- 54 -
2.2.1	Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO:MT	- 55 -
2.2.2	Modificação superficial de nanopartículas de ZnO dopadas	- 65 -
2.2.2.1	Nanoestruturas ZnO:MT/ZnSe	- 65 -
2.2.2.2	Nanocompósitos de ZnO:MT e polímero	- 68 -
2.3	Nanoestruturas de ZnO dopado com lantanídeos	- 71 -
2.3.1	Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO:Ln	- 72 -
2.3.2	Modificação superficial de nanopartículas de ZnO:Ln	- 81 -
2.3.2.1	Nanoestruturas ZnO:Ln/ZnSe	- 81 -
2.3.2.2	Nanocompósitos de ZnO:Ln e polímero	- 85 -
2.4	Conclusão	- 88 -
2.5	Referências	- 89 -

2.1 Introdução

Os nanocristais semicondutores apresentam um comportamento intermédio entre as “moléculas” e as redes cristalinas estendidas do mesmo material. Para um semiconductor macrocristalino, a excitação óptica dá origem a um par de transportadores de carga que se encontram deslocalizados na rede cristalina. Para cada semiconductor existe um limite de tamanho de partícula, raio de excitação de Bohr, abaixo do qual as propriedades electrónicas do semiconductor começam a alterar devido a efeitos de tamanho. Neste caso, o excitão fica confinado à dimensão da partícula e efeitos quânticos de tamanho começam a destacar-se, como por exemplo, um desvio do hiato óptico para maiores energias. Devido ao efeito do tamanho nas propriedades electrónicas, os nanocristais semicondutores têm sido extensivamente estudados nas últimas duas décadas como materiais promissores no campo das Nanotecnologias.¹⁻⁷

A aplicação com sucesso dos nanocristais semicondutores depende também da disponibilidade de métodos sintéticos de confiança que produzam quantidades significativas de amostra de elevada qualidade.^{8, 9} Para tal, é necessário um controlo efectivo no tamanho de partícula, na natureza da superfície e da composição química dos semicondutores nanocristalinos. Só assim se poderão explorar as propriedades únicas destes materiais.

Nos últimos anos tem existido um progresso sem precedentes na síntese de nanocristais semicondutores utilizando os mais diversos métodos químicos.⁸ Apesar de alguns destes

métodos serem de difícil implementação para uma produção de grande escala (*scale-up*), também é verdade que, para uma grande quantidade de semicondutores, esta possibilidade tem sido conseguida. Para os semicondutores mais estudados (ZnO, ZnS, ZnSe, CdS e CdSe) normalmente denominados semicondutores II-VI, a produção em grande escala poderá ser aplicada. Em particular para micro- e nanopartículas de ZnO, têm sido descritos vários métodos químicos de modo a controlar as suas propriedades ópticas e morfológicas.¹⁰⁻¹⁶

O ZnO é um semicondutor II-VI com um hiato óptico de 3.37 eV e com a maior energia de ligação do excitão entre os semicondutores II-VI (60 meV). Tem sido utilizado como um fotocondutor no visível e como material fluorescente no ultravioleta. O ZnO tem um elevado efeito piezoelétrico ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$, dos mais elevados entre os semicondutores) e as suas propriedades acusto-ópticas também têm sido exploradas. O interesse no ZnO tem redobrado como resultado das suas propriedades cristalográficas, que o torna um substrato interessante nos dispositivos de nitretos semicondutores e, possivelmente, nos detectores e lasers com aplicações na zona do ultravioleta, azul e verde. O ZnO é o semicondutor da família II-VI mais duro. Sendo assim, é um material que não se degrada tão facilmente com o aparecimento de defeitos. Com todas estas características singulares, o ZnO é um material propício a numerosas aplicações.

Apesar do progresso considerável no esclarecimento das propriedades fundamentais de semicondutores nanocristalinos puros, existe ainda uma grande falta de conhecimento sobre as propriedades de semicondutores nanocristalinos dopados.¹⁷ O tamanho nanométrico de uma NP coloidal origina dificuldades que não são enfrentadas nos materiais macrocristalinos. Por exemplo, enquanto um semicondutor macrocristalino com uma percentagem de dopagem elevada tem tipicamente 1 dopante por cada 10^5 átomos, uma NP coloidal com diâmetro de 5 nm tem cerca de 1000 átomos que não se encontram à superfície. Sendo assim, para introduzir uma única impureza em cada nanocristal, o nível de dopagem terá de ser aumentado aproximadamente duas ordens de grandeza. No entanto, mesmo que este nível de dopagem seja atingido, um problema ainda maior é o facto que as impurezas têm tendência a difundir até à superfície. Este fenómeno ocorre porque a impureza se encontra a poucas constantes de rede da superfície. Por esta razão, a investigação de métodos químicos para dopar semicondutores nanocristalinos, atingindo um nível de sofisticação semelhante ao da fase pura, é imprescindível para se obter uma melhor compreensão deste tipo de nanoestruturas. Têm sido feitos esforços para combinar as propriedades físicas de dopagem com os efeitos quânticos observados em nanocristais semicondutores.¹⁷⁻²¹ Até à data a maioria do empenho tem sido focado na dopagem de semicondutores nanocristalinos II-VI com iões de metais tais como o Mn^{2+} ,^{22, 23} ou Cu^{2+} ²⁴ e lantanídeos como o Tb.^{25, 26} Tipicamente

estas impurezas não influenciam a nanopartícula devido a transportadores de carga extra mas por fornecerem um centro que pode interagir com o par electrão-lacuna existente. Estas impurezas não afectam o espectro óptico de absorção, mas alteram significativamente as propriedades de luminescência. Além disso, uma vez que essas impurezas possam ser paramagnéticas, estas poderão introduzir um spin localizado no nanocristal. Estas nanopartículas coloidais magnéticas permitem o estudo de interações spin-spin e spin-transportadores no regime de confinamento quântico. Além disso, estas nanopartículas dopadas podem se tornar componentes interessantes para a nova área de spintrónica.²⁷

No entanto o principal desafio na síntese de nanocristais dopados é a introdução da impureza no núcleo (e não à superfície ou na sua interface) da partícula sem comprometer a qualidade do nanocristal (por exemplo, elevada cristalinidade, tamanho bem controlado, e uma distribuição de tamanhos estreita). Os sistemas mais estudados têm sido os QDs dopados com Mn(II) nomeadamente ZnS,^{22, 23, 28} CdS,^{29, 30} CdSe,^{19, 31} ZnSe^{32, 33} e ZnO.³⁴⁻³⁶ Por exemplo, Gamelin *et al.*³⁷⁻³⁹ descreveram um método coloidal de grande interesse para produzir nanocristais de semicondutores magnéticos diluídos (DMSs). Este método permite efectivamente a incorporação de metais de transição *d*-nos nanocristais de ZnO, resultando numa quantidade considerável de ZnO nanocristalino dopado. Por outro lado, existem poucos métodos químicos, descritos na literatura, para a síntese de ZnO nanocristalino dopado com lantanídeos.⁴⁰⁻⁴² Como consequência, existem várias questões ambíguas relacionadas com a formação destas nanoestruturas. Em princípio, a incorporação de um catião de lantanídeo trivalente na rede *wurtzite* do ZnO trata-se de um processo pouco favorável. Primeiro porque se trata de um ião de dimensões muito superiores ao do zinco (II) que este vem substituir e em segundo devido à carga do ião. No entanto para partículas de dimensões muito pequenas preparadas através de métodos coloidais, existem processos alternativos em que iões estranhos podem ser incorporados na matriz nanométrica. Por exemplo, na síntese coloidal de NPs de ZnO dopado com Co²⁺, enquanto os iões dopantes vão sendo excluídos do núcleo crítico, acabam por ficar incorporados durante o crescimento subsequente dos nanocristais.³⁹

Existem diversas aplicações para óxido de zinco dopado, nomeadamente em agentes antimicrobianos, opto-electrónica e absorção no UV ajustada. Os materiais baseados em ZnO oferecem benefícios significativos como agentes antimicrobianos. Estas nanoestruturas têm demonstrado actividade antimicrobiana, não são irritantes e absorvem humidade e odores. A sua elevada estabilidade térmica permite a incorporação destes materiais em plásticos ou em superfícies que são sujeitas a processamentos extremos ou aplicações ambientais severas, mantendo sempre as suas propriedades individuais activas. O ZnO dopado poderá também ter aplicações como material opto-electrónico. Quando o ZnO é dopado, o hiato óptico deste

semicondutor é alterado, afectando as propriedades ópticas, eléctricas e magnéticas do material. Apesar de ainda se encontrar numa fase bastante preliminar, existe o interesse em controlar os níveis de dopagem do ZnO de modo a elaborar materiais com aplicações específicas, incluindo biomarcadores ópticos e sensores.

Este capítulo será dividido em duas partes, na primeira será relatada a síntese de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição-*d* a sua modificação superficial, dando origem a uma capa de ZnSe, de modo a garantir que o MT encontra-se incluído na matriz do ZnO. Irá ser discutido a polimerização *in-situ* por miniemulsão onde são incorporadas as NPs de ZnO:MT numa matriz polimérica de poli(estireno).

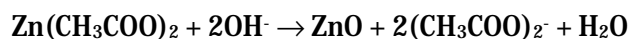
Na segunda parte será descrita a síntese de nanopartículas de ZnO dopadas com lantanídeos. De seguida, e de modo a investigar a localização dos iões dopantes, recorrer-se-á à sua modificação superficial. Por último são efectuados estudos preliminares do encapsulamento das NPs dopadas com lantanídeos numa matriz polimérica.

2.2 Nanoestruturas de ZnO dopado com iões de metais de transição do bloco-*d*

Os DMSs baseados em ZnO têm atraído muito a atenção da comunidade científica devido às suas potencialidades na spintrónica e na tecnologia UV ⁴³⁻⁴⁶ e ao ferromagnetismo associado, à temperatura ambiente, que é previsto teoricamente.⁴⁷ Os cálculos teóricos demonstram que o ferromagnetismo apenas poderá ser confirmado em ZnO do tipo-*p* dopado com iões de metais de transição (ZnO:MT), enquanto o ZnO:MT do tipo-*n* resulta em antiferromagnetismo.⁴⁷ As propriedades magnéticas dos DMSs baseados em ZnO são largamente controversas, provavelmente devido à forte influência da preparação dos materiais nas mesmas. No entanto, surge actualmente a ideia de que o ferromagnetismo está associado à co-dopagem com dadores ou aceitadores - ferromagnetismo mediado pela transferência de carga.⁴⁸

2.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO:MT

Neste trabalho, os colóides de ZnO dopado com metais de transição foram sintetizados através do método enunciado por Schwartz *et al.*⁸⁹ A reacção envolvida na síntese das nanopartículas de ZnO partindo do acetato de zinco é:



As NPs de ZnO:MT foram sintetizados à temperatura ambiente através da adição gota-a-gota de uma solução de hidróxido de tetrametilamónio, em etanol, a acetato de zinco dissolvido em DMSO. A dopagem com os MT foi conseguida com a adição de uma percentagem conhecida de $\text{MT}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à solução de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em DMSO. A concentração de iões zinco foi reduzida de modo a manter constante a concentração inicial total de iões metálicos. As NPs foram precipitadas e lavadas com acetato de etilo. Foram sintetizados NPs de ZnO dopadas com os seguintes metais de transição-d: Co (II), Mn (II), Ni (II) e Cu (II). Foram efectuados estudos mais detalhados para o ZnO:Co e ZnO:Mn, no sentido de avaliar o efeito de modificação superficial ao nível da dopagem.

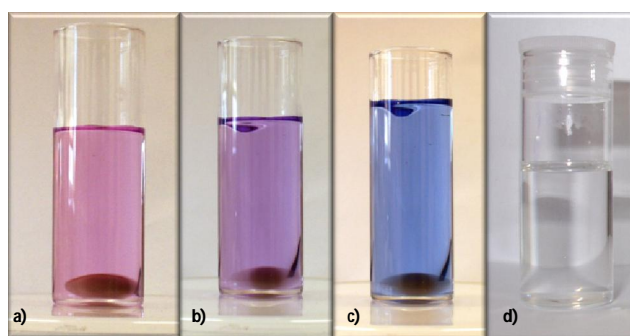


Figura 2.1 – Síntese de NPs de ZnO:Co 5%: a) antes (solução de Co(II)+Zn(II) inicial, b) durante c) após a síntese e d) colóide de NPs de ZnO puro.

A dopagem de ZnO com Co(II) torna-se interessante do ponto de vista da química de coordenação devido às diferentes cores adquiridas durante o processo de dopagem (Figura 2.1). Por exemplo, quando o Co(II) se encontra num ambiente octaédrico, confere à solução uma tonalidade rosa. À medida que o Co(II) passa a estar incorporado na matriz do ZnO, este adquire uma tonalidade azul, o que está de acordo com o Co(II) situado em sítios tetraédricos da estrutura da *wurtzite* do ZnO.

Foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de UV/vísivel e Ressonância Paramagnética Electrónica (EPR) de modo a confirmar a presença do metal de transição na matriz de ZnO. A propriedade mais notável das nanopartículas semicondutoras é o alargamento do hiato óptico E_g .⁴⁹ Uma vez que o hiato óptico depende do tamanho do QD, o *onset* de absorção também depende do tamanho.^{1, 50} Neste método existem dois modos de ajustar o tamanho de partícula: a) controlando a razão $[base]/[Zn^{2+}]$, em que partículas maiores são obtidas para razões $[base]/[Zn^{2+}]$ mais elevadas (Figura 2.2a) e b) controlando a temperatura de síntese (Figura 2.2b).

Verificou-se que aumentando gradualmente a quantidade relativa de base, também aumentava o tamanho médio das nanopartículas. Mesmo quando se adicionou uma reduzida quantidade de base ($r=0.18$), é possível desde logo observar-se um espectro dominado pela banda de absorção característica das NPs de ZnO. Tal como discutido anteriormente, nos nanocristais semicondutores, o hiato óptico aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, tal como se verifica na Figura 2.2. Este fenómeno é devido a efeitos quânticos de dimensão que podem ser explicados de um modo aproximado, usando o modelo da massa efectiva e a equação de Brus (equação 1.1).⁵¹

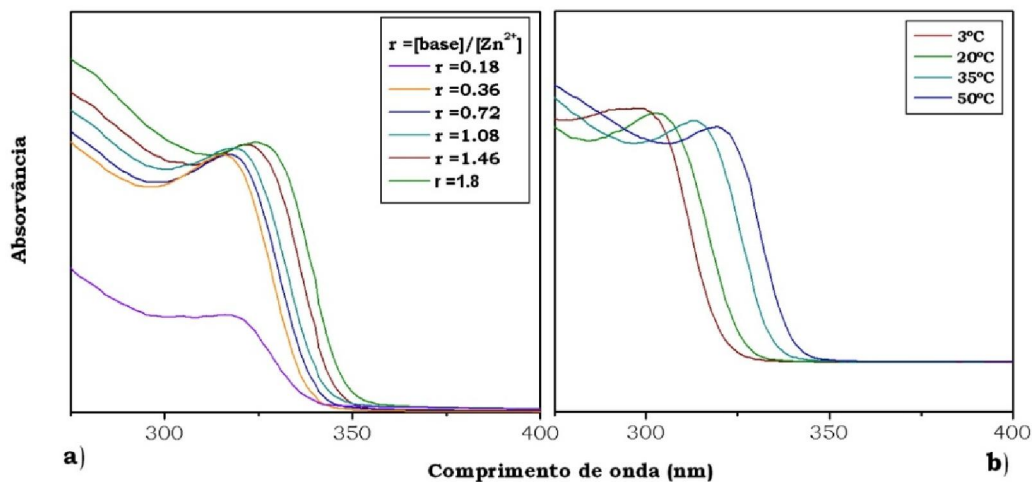


Figura 2.2 – Espectros ópticos de absorção de: a) ZnO:Mn 5% variando a razão $[base]/[Zn^{2+}]$ e b) ZnO:Co 5% variando a temperatura de síntese.

Utilizando a equação 1.1, foram estimadas as dimensões das partículas pelos espectros de absorção. Existe um aumento sistemático das dimensões das NPs, variando estas de 4 nm, para $r=0.18$, até 5 nm, para $r=1.8$. Este aumento é visível com o desvio do hiato óptico, e consequentemente a banda de absorção característica, para comprimentos de onda

mais elevados, no entanto sem nunca atingir o hiato óptico para o ZnO macrocristalino ($E_g=3.40$ eV; $\lambda=365$ nm).

Uma característica importante do ZnO dopado com MT é a cor das NPs que pode ser explicada pela teoria do campo do cristal. De acordo com esta teoria, a degeneração das orbitais- d do ião metálico é removida na presença de um campo do cristal. Os complexos de MT apresentam cor devido ao desdobramento das orbitais- d corresponderem à energia de certos comprimentos de onda da luz visível. Sendo assim, e como já foi mencionado, os complexos de acetato de MT apresentam uma determinada cor devido ao ambiente octaédrico em que se encontram. Quando estes iões começam a incorporar-se na rede do ZnO, poderão apresentar uma nova cor pois passa a localizar-se em ambiente tetraédrico. Na Tabela 2.1 encontram-se descritas as cores dos complexos de partida e a cor final das NPs dopadas. Estas cores são traduzidas por bandas características observadas no espectro de absorção das NPs dopadas (Figura 2.3a).

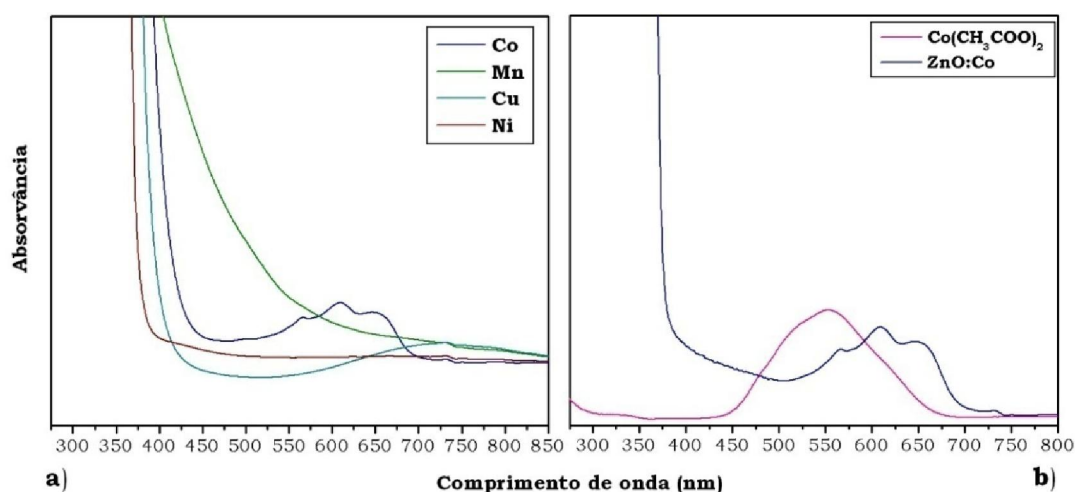












Figura 2.3 – Pormenor dos espectros ópticos de absorção de: a) ZnO dopados com diversos MT e b) ZnO:Co e respectivo sal de partida.

Para o caso do Co(II), este apresenta uma cor completamente distinta quando se encontra em diferentes ambientes, sendo rosa em ambiente octaédrico e azul em ambiente tetraédrico (Figura 2.3b). Quando o Co(II) se encontra em ambiente octaédrico, este apresenta uma única banda larga centrada sensivelmente a 550 nm. Sendo esta desviada e desdobrada em 3 bandas mais estreitas que se encontram a 575 nm, 600 nm e 650 nm, quando se encontra num ambiente tetraédrico (ambiente na matriz cristalina do ZnO).⁵²

Tabela 2.1 – Cor apresentada pelas soluções iões de MT e após incorporação do MT no ZnO (colóides).

	MT(CH ₃ COO) ₂ + Zn(CH ₃ COO) ₂	ZnO:MT 2%
ZnO puro	 Incolor	 Incolor
Mn	 Rosa	 Castanho claro
Co	 Rosa	 Azul
Ni	 Verde claro	 Verde muito claro
Cu	 Azul turquesa	 Azul turquesa muito claro

Para o caso dos outros iões utilizados para dopar as nanopartículas de ZnO, estas bandas não são tão evidentes e com características tão distintas como no caso do Co(II). Por exemplo o Cu(II) num ambiente octaédrico apresenta uma banda muito larga centrada a cerca de 800 nm. Quando este se encontra num ambiente tetraédrico existe um desvio dessa banda para menores comprimentos de onda (~ 700 nm).⁵² No caso do Ni(II), seriam esperadas, para um ambiente tetraédrico, três bandas centradas a 300 nm, 550 nm e uma muito larga a 900 nm. Neste caso das partículas dopadas com Ni²⁺, apenas seria possível observar a banda a 550 nm uma vez que a banda a 300 nm estaria mascarada pela banda do hiato óptico do ZnO e a banda a 900 nm ficaria fora da janela espectral do detector do espectrofotómetro de UV/vis utilizado. Estas bandas provêm das transições $d-d$ dos metais de transição.⁵² Esta característica poderá ser uma boa evidência para a incorporação dos iões estranhos na matriz do semiconductor.

Para a análise morfológica dos colóides de ZnO dopado recorreu-se à microscopia de transmissão electrónica (TEM). A análise por TEM confirma a natureza nanométrica das partículas preparadas (Figura 2.4). No entanto é possível verificar que após precipitação das NPs, estas coalescem aumentando assim as dimensões finais das nanoestruturas obtidas.

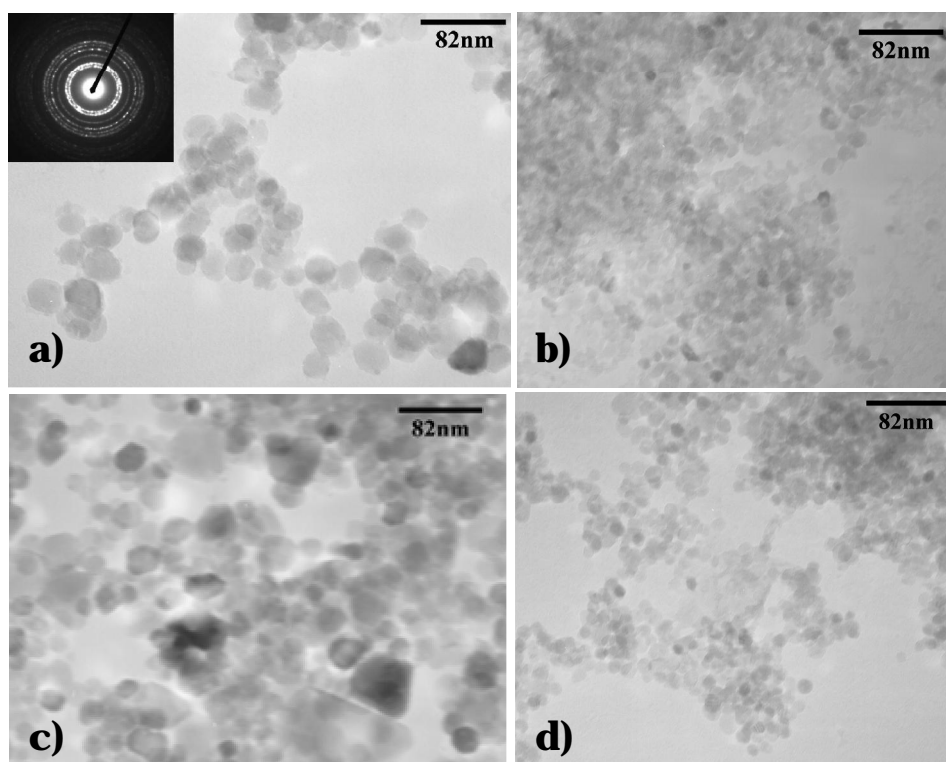


Figura 2.4 – Imagens de TEM de a) ZnO:Co; b) ZnO:Mn; c) ZnO:Cu e d) ZnO:Ni, todos com 2% de dopagem nominal. No gráfico inserido encontra-se a difracção de electrões das NPs de ZnO:Co.

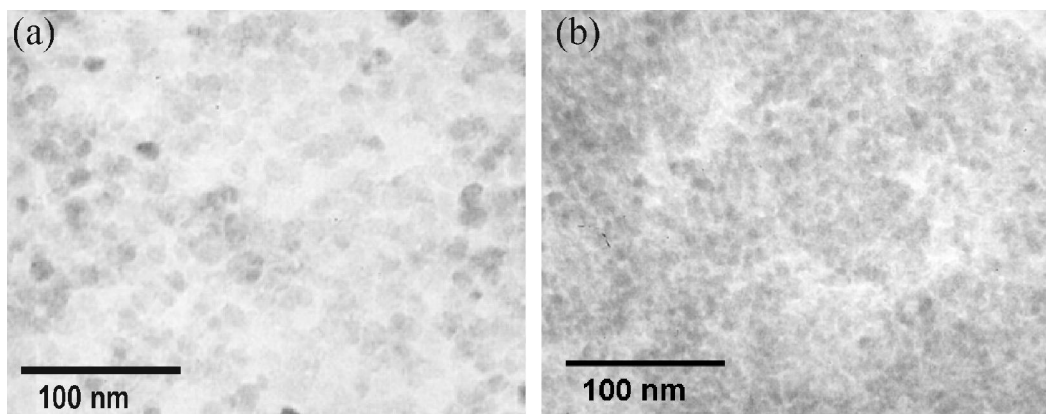


Figura 2.5 – Imagens de TEM de NPs de ZnO:Mn com: a) 5% e b) 10% de dopagem nominal.

É possível verificar uma significativa discrepância no tamanho das NPs quando se varia o dopante (Figura 2.4). Curiosamente verificou-se que com o aumento da percentagem inicial de dopante ocorre um decréscimo do tamanho médio das NPs (Figura 2.5). Na Tabela 2.2 encontra-se um resumo da dependência do tamanho de partícula com a percentagem de dopante, para o caso do Mn. Uma possível explicação poderá ser uma competição do dopante com a formação do óxido, inibindo assim o crescimento das NPs à medida que se aumenta a quantidade de dopante.

Os padrões de difracção de raios-X de pós para os NCs de ZnO:Mn e ZnO:Co (5% e 10%) encontram-se na Figura 2.6a e Figura 2.6b, respectivamente. A análise por DRX revela que as NPs de ZnO têm uma estrutura cristalina hexagonal típica da *wurtzite*. Não existem aglomerados de Mn ou Co ou complexos associados ao Mn(II) ou Co(II) detectáveis pelo instrumento de DRX, para o caso do ZnO:Mn e ZnO:Co, respectivamente. O perfil largo dos picos de difracção poderá ter três origens: a) efeitos instrumentais; b) a presença de cristalites de pequenas dimensões e c) distorções da rede. O alargamento devido ao instrumento é relativamente pequeno, sendo constante ao longo das várias amostras medidas.

Tabela 2.2 - Dependência do tamanho de partícula com a percentagem inicial de dopante na solução reaccional.

$d_{\text{médio}}(\text{nm})$		Histograma
ZnO:Mn 2%	27.8 ± 6.0	
ZnO:Mn 5%	11.8 ± 2.3	
ZnO:Mn 10%	6.5 ± 1.2	

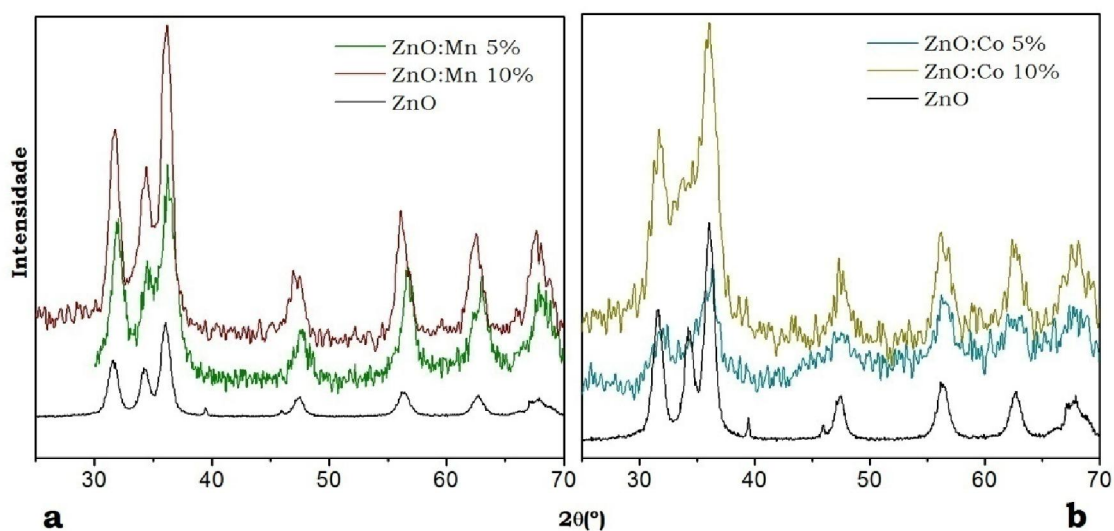


Figura 2.6 – Difratograma de raios-X de pós de ZnO dopado com: a) Mn^{2+} e b) Co^{2+} (5 e 10% dopagem nominal).

O efeito do tamanho das cristalites no padrão de DRX, é devido ao tamanho finito dos domínios à qual a difracção é coerente, medida na direcção d_{hkl} de uma dada reflexão. Quando as cristalites têm menos de 100 nm de diâmetro, existe um alargamento apreciável nos picos de difracção. Neste caso, estas regiões de cristalites coincidem com os NCs, sendo estes abaixo dos 100 nm. A equação de Scherrer explica o alargamento dos picos em termos da divergência do feixe incidente, tornando possível satisfazer a condição de Bragg para planos de difracção não adjacentes. Uma vez excluído o efeito do instrumento, o tamanho da cristalite poderá ser calculado em função do comprimento de onda, da largura e posição do pico. Esta equação, aplicada ao ZnO:Mn, origina um tamanho de partícula médio de $\sim 11 \pm 5$ nm e $\sim 7.5 \pm 5$ nm, para as NPs de ZnO dopadas com 5 e 10% de Mn, respectivamente. Para o caso do ZnO:Co, obtém-se um tamanho médio de $\sim 6 \pm 2$ nm e $\sim 4 \pm 2$ nm, para o caso de 5 e 10% de dopante. Além do perfil mais largo dos picos de difracção do ZnO:Mn 10%, que está em concordância com os resultados de TEM, existe também um ligeiro desvio do padrão de difracção para ângulos menores com o aumento da quantidade de dopante. Esta evidência experimental indica que a constante de rede média do ZnO expande com a introdução de um ião estranho, neste caso o Mn^{2+} . Este resultado sugere que pelo menos uma fracção dos iões de Mn estão a ser incorporados na rede de ZnO, uma vez que o raio iónico do Mn^{2+} é ~ 0.80 Å enquanto o de Zn^{2+} é cerca de 0.74 Å. Sendo assim, é provável a incorporação de Mn(II) na rede do ZnO que distorça os ângulos de ligação e expanda as distâncias interatómicas, em que este último efeito é confirmado pelos resultados de DRX devido ao aumento das distâncias interplanares médias. No caso do Co(II), sucede o mesmo fenómeno de alargamento dos picos de difracção, sendo a explicação idêntica.

As nanopartículas foram caracterizadas também por espectroscopia de infravermelho (IV) verificando-se a banda a cerca de 440 cm^{-1} , característica do ZnO (Figura 2.7). Os nanocristais de ZnO:MT foram previamente lavados com acetato de etilo. O espectro de IV apresenta claramente bandas vibracionais características correspondentes ao grupo acetato que se encontra coordenado à superfície das NPs; a 1566 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{COO})$, a 1403 cm^{-1} $\nu_s(\text{COO})$, a 1020 cm^{-1} o movimento de balançar (*rocking*) do CH_3 e a 948 cm^{-1} (CC).

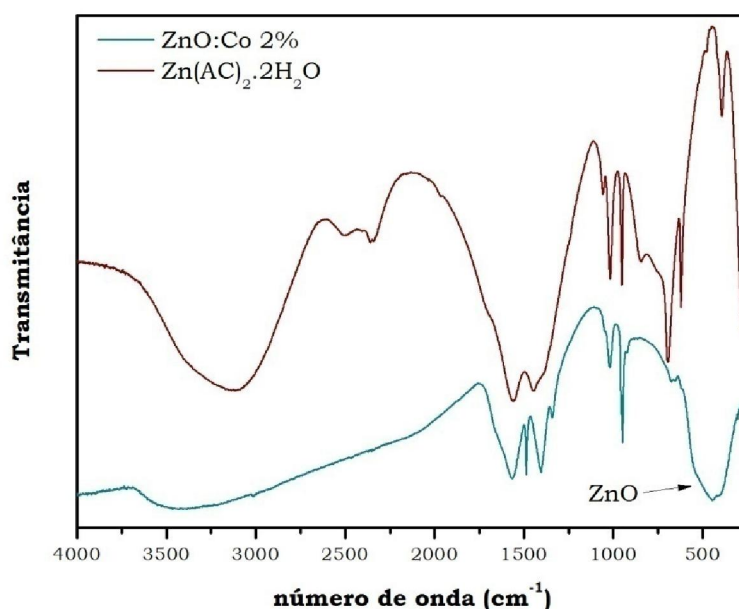


Figura 2.7 – Espectros de IV das NPs de ZnO:Co 2% e do $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nos nanomateriais dopados existem muitas questões por resolver porque a miniaturização envolve, nomeadamente além de menores tamanhos de partícula e maiores dificuldades de dopagem e manuseamento, efeitos de superfície significativos. Para ajudar a desvendar algumas das incógnitas deste sistema, tal como a localização do dopante, foi aplicada a técnica de ressonância paramagnética electrónica (EPR) para estudar estas nanoestruturas. As medidas de EPR foram realizadas e discutidas, em colaboração, com investigadores do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Dada a extrema sensibilidade desta técnica ao meio microscópico onde se encontram os centros paramagnéticos, é possível extrair informação adicional acerca da localização dos MT mas também do seu estado de valência e qual o efeito da superfície nas suas propriedades. A análise de EPR e as simulações dos espectros por diagonalização do Hamiltoniano de spin, revelaram a incorporação bem-sucedida de Mn^{2+} e Co^{2+} nos NCs de ZnO. No caso do Mn^{2+} , foi possível distinguir três sinais:

- Um sinal devido ao Mn^{2+} substitucional no interior dos NCs de ZnO (S_1);
- Um sinal devido ao Mn^{2+} substitucional na camada superficial dos NCs (S_2);
- Um sinal Lorentziano largo produzido por regiões locais com maior concentração de $\text{Mn}(\text{II})$ (S_3).

Estes sinais foram identificados recorrendo a simulações dos espectros, através das quais se determinaram os parâmetros do Hamiltoniano de spin. Observou-se que o sinal da camada

superficial aumenta com o aumento da concentração de dopante, o que está em concordância com a diminuição do tamanho (aumento da razão superfície/volume) dos NCs observada no TEM e no DRX.

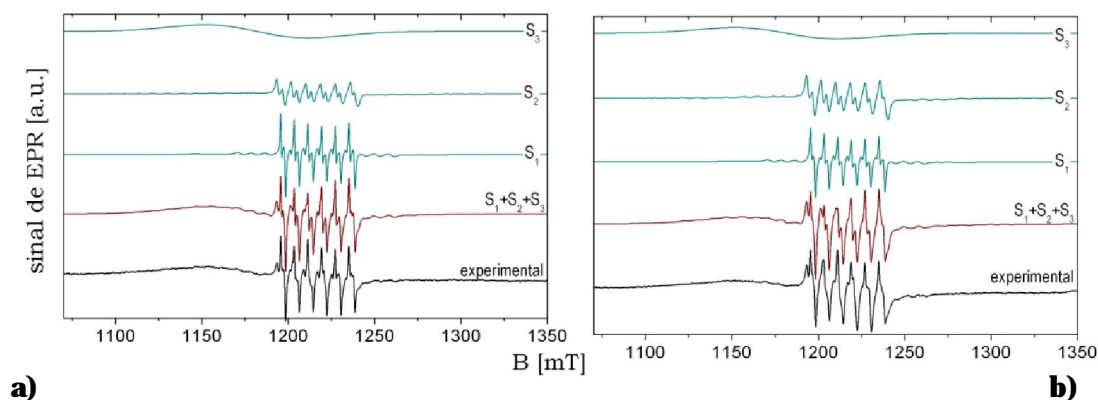


Figura 2.8 – Espectro de EPR dos NCs de ZnO:Mn: a) 5% e b) 10%

A análise de EPR mostra ainda que na camada superficial dos NCs a deformação da rede é superior e o ambiente mais iónico. O facto da deformação da rede ser superior na camada superficial deve-se à maior capacidade de relaxamento dos cristais próximo da superfície do que no interior. Já o facto de o ambiente ser mais iónico à superfície deve-se à presença de acetatos a revestir a superfície dos NCs de ZnO, tal como demonstrado pelos espectros de IV das amostras (Figura 2.7).

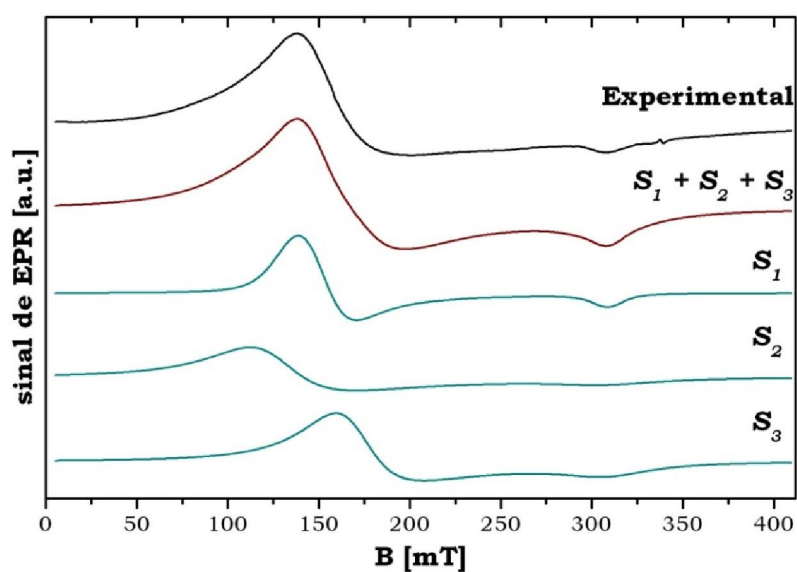


Figura 2.9 – Espectro de EPR de NCs de ZnO:Co 5%.

No caso do ZnO:Co, o sinal de EPR é mais difícil de resolver dada a maior anisotropia do espectro. No entanto as simulações dos espectros, com base nos parâmetros do Hamiltoniano de spin dados na literatura, revelam um estado de valência $2+$ e a substituição do Zn^{2+} com uma simetria trigonal. Mais uma vez a análise comprova a existência de três sinais distintos:

- S_1 , devido ao Co^{2+} substitucional dentro dos NCs
- S_2 e S_3 , devido a um ambiente local diferente tanto do S_1 como da camada superficial das NPs.

2.2.2 Modificação superficial de nanopartículas de ZnO dopadas

2.2.2.1 Nanoestruturas ZnO:MT/ZnSe

Como já foi descrito por Peng *et al.*⁵³ a reacção de ZnO com TOPSe dá origem a ZnSe (Figura 2.10), formando uma nova fase cristalina (ZnSe) e eventualmente, novas heteroestruturas coloidais.⁵⁴ Foi efectuada uma modificação superficial dos NCs de ZnO:Co, de modo a eliminar o Co^{2+} que se encontra à superfície dos nanocristais.

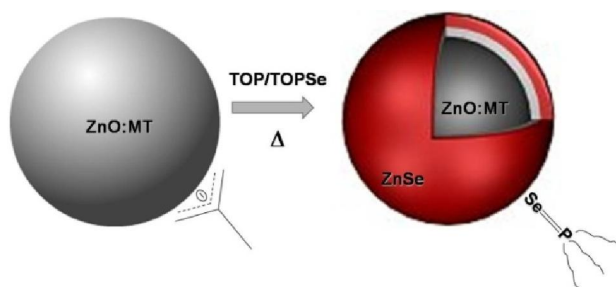


Figura 2.10 – Esquema de reacção de ZnO:MT com TOPSe.

A formação do ZnSe processa-se à custa do desgaste da superfície dos NCs de ZnO dopados, eliminando qualquer vestígio de dopante não incorporado na matriz. Neste caso, não se pretendeu sintetizar heteroestruturas ZnO/ZnSe de um modo sistemático, mas apenas modificar a superfície, recolhendo o colóide após um tempo de reacção reduzido. Apesar de não existirem indicações de Co^{2+} octaédrico, pelo espectro óptico de absorção (Figura 2.3b), as NPs de ZnO:Co foram sujeitas a esta modificação superficial. Esta reacção foi monitorizada por UV/vísivel (Figura 2.11). Considerando as condições drásticas a que são sujeitas as NPs

durante esta modificação superficial, como por exemplo elevadas temperaturas, se existirem iões Co^{2+} adsorvidos à superfície das NPs de ZnO, seria de esperar que estes iões fossem totalmente removidos.

Na Figura 2.11 estão representados os espectros ópticos de absorção dos NCs ZnO:Co tratados com TOPSe para tempos de reacção distintos. É evidente o aparecimento de uma aresta de banda de absorção na região dos 430 nm que é típica do ZnSe nanocristalino. Pelo TEM é possível verificar um aumento médio significativo do tamanho de partícula de 6 nm para 13 nm. Isto é devido à elevada temperatura da reacção, que promove a coalescência das nanopartículas, tal como foi também comprovado por DRX. Utilizando a equação de Scherrer, calculou-se um tamanho médio de 12 ± 3 nm, estando este valor em concordância com os valores obtidos pelas imagens de TEM. Na Figura 2.12 encontra-se representado um difractograma de raios-X de pós das NPs de ZnO:Co e das nanoestruturas de ZnSe/ZnO:Co após 20 min de reacção.

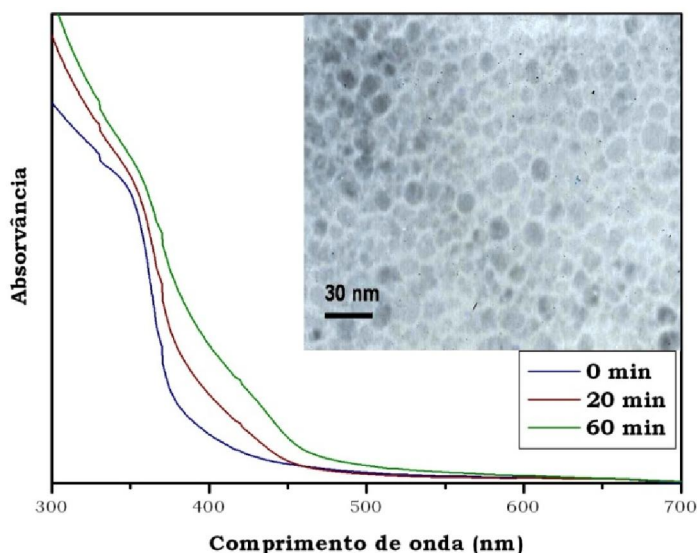


Figura 2.11 – Espectros ópticos de absorção das amostras obtidas pela reacção de ZnO:Co 5% com TOPSe. TEM de ZnO:Co/ZnSe após 20 min. de reacção (imagem inserida).

É possível verificar que apesar de já existir a banda de absorção no espectro óptico de absorção (Figura 2.11) e a tonalidade amarelada da mistura reaccional, para este tempo de reacção, não aparecem os picos de difracção característicos do ZnSe no DRX destas nanoestruturas. A explicação poderá ser uma baixa cristalinidade da fase de ZnSe formada, devido ao pouco tempo de reacção, ou mesmo a pouca quantidade de ZnSe ainda formado. No entanto, ao final de um determinado tempo os picos de difracção acabam por aparecer.

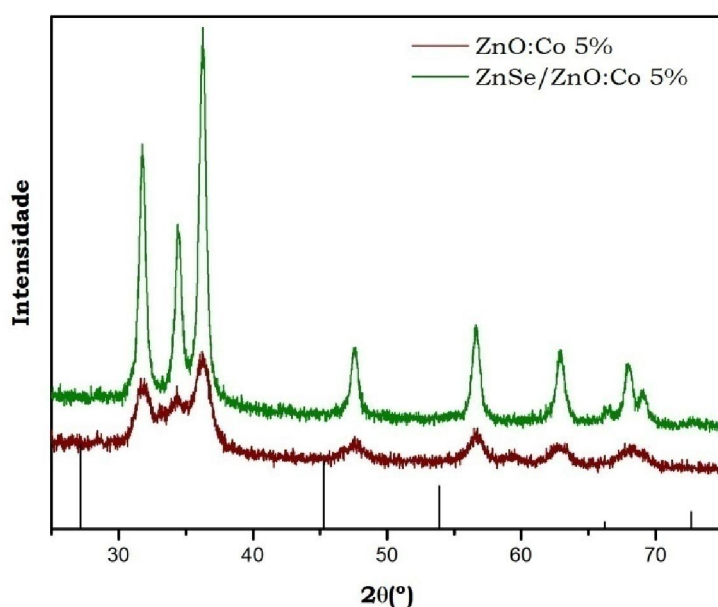


Figura 2.12 – Difractograma de raios-X de pós do ZnO:Co 5%/ZnSe após 20 min de reacção. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe, ficha ICDDPDF n°04-009-7657.

O espectro de EPR encontra-se representado na Figura 2.13, onde se faz uma comparação entre o espectro simulado e o experimental, tanto das NPs de ZnO:Co como das nanoestruturas ZnO:Co/ZnSe. Os valores simulados encontram-se em concordância com o experimental e consistem no somatório dos 3 sinais esperados ($S_1+S_2+S_3$).

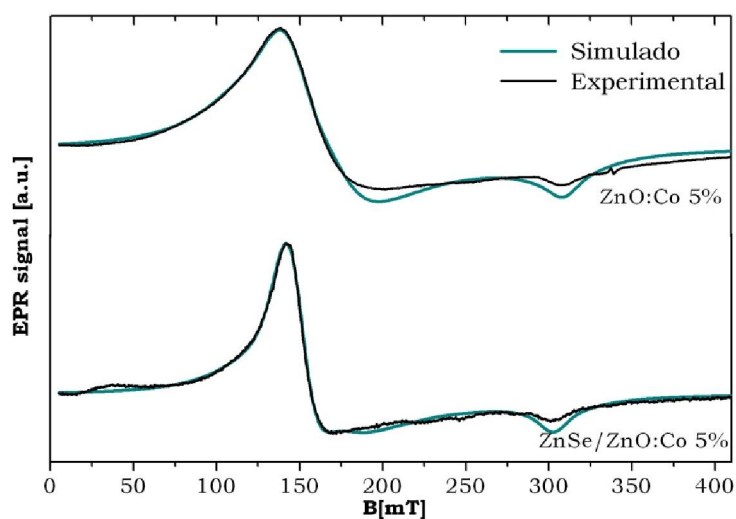


Figura 2.13 – Espectros de EPR de ZnO:Co 5% e ZnO:Co 5%/ZnSe.

A modificação superficial com TOPSe a elevadas temperaturas, remove parcialmente os sinais S_2 e S_3 , evidenciando uma estrutura núcleo/coroa. Sendo assim, a remoção dos sinais S_2 e S_3 implicam uma “limpeza” da superfície das NPs de ZnO e a eliminação de um ambiente local diferente do esperado para a matriz do ZnO.

2.2.2.2 Nanocompósitos de ZnO:MT e polímero

Neste trabalho foi aplicada a polimerização *in situ* por miniemulsão como estratégia para sintetizar nanocompósitos (NCmps) inorgânico/orgânico contendo NPs de ZnO dopadas com MT. Para tal foi utilizado poli(estireno) (PS) como matriz polimérica e as NPs utilizadas foram as de ZnO:Co e ZnO:Mn. As propriedades magnéticas dos NCmps foram investigadas.

Como já foi descrito no capítulo 1, para a miniemulsão, foram preparadas duas soluções: uma hidrofóbica, contendo as NPs de ZnO:MT, o monómero e o iniciador; e uma hidrofílica, contendo água ultra-pura e o surfactante. As soluções são misturadas, agitadas magneticamente e sujeitas a ultra-sons, de modo a obter uma miniemulsão. De seguida, esta emulsão é sujeita a uma determinada temperatura, suficiente para decompor o iniciador e polimerizar o monómero.

Para proceder à dispersão das NPs no monómero foi necessário recorrer à modificação do ligando à superfície. O TOPO tem sido o solvente, utilizada para passivar NPs. O TOPO intervém no crescimento das NPs, coordenando à sua superfície, evitando que estes se aglomerem ou degradem e permitindo a sua dispersão em solventes orgânicos.⁵⁵ A capacidade de modificar quimicamente os ligandos coordenados à superfície estimulou novas estratégias de manipulação de materiais híbridos que retêm as propriedades individuais das NPs.⁵⁶⁻⁵⁸

Na Figura 2.14 encontra-se representada uma imagem de TEM típica para um NCmp de PS/ZnO:Co. A imagem de TEM evidencia um NCmp de partículas esféricas de polímero de tamanho aproximado 100-150 nm com a fase semicondutora no interior. A fase semicondutora é visível no TEM com uma tonalidade bem mais escura. É, então, claro pela Figura 2.14 que uma grande quantidade de NPs dopadas de ZnO se encontram dispersas em cada gota da emulsão. Consequentemente, cada partícula de NCmp resulta no encapsulamento de uma grande quantidade de NPs.

Foi traçado o espectro óptico de absorção do NCmp PS/ZnO:Co e este foi comparado com as NPs dopadas de ZnO:Co (Figura 2.15). O espectro óptico de absorção do NCmp sugere que as propriedades morfológicas das NPs se mantiveram após a polimerização, sendo visível a banda de absorção do ZnO a cerca de 375 nm e as bandas características do Co^{2+} tetrédrico entre 500 e 750 nm. O espectro não apresenta grandes alterações em relação às NPs iniciais (Figura 2.15).

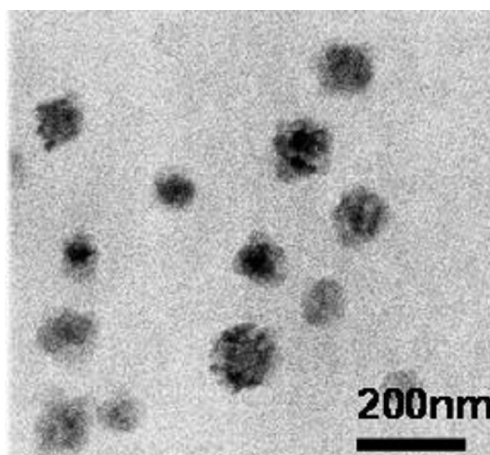


Figura 2.14 – Imagem de TEM do NCmp de PS/ZnO:Co 5%.

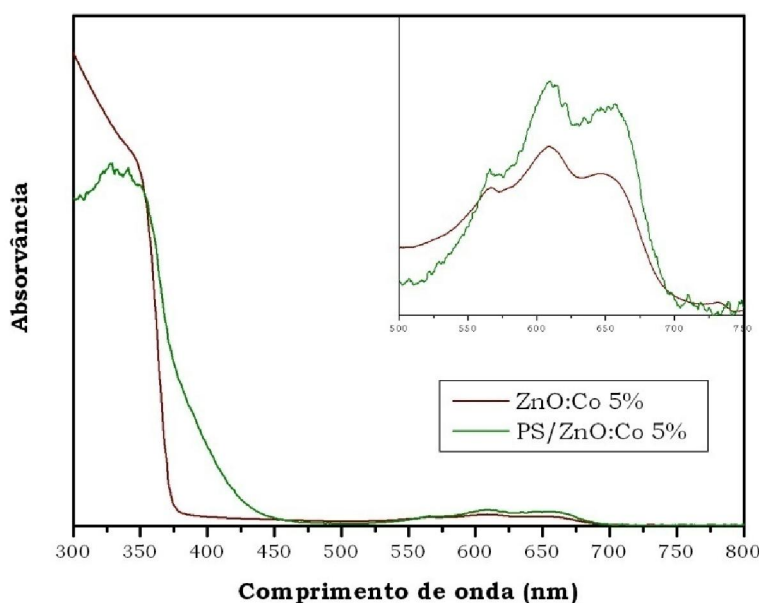


Figura 2.15 – Espectro óptico de absorção de NPs de ZnO:Co 5% e PS/ZnO:Co 5%.

Com a caracterização por DRX também não se observaram alterações significativas do padrão de difração após a capsulação das NPs de ZnO dopadas com a matriz polimérica

(Figura 2.16). O tamanho das nanopartículas encapsuladas foi estimado pela equação de Scherrer e obtiveram-se dimensões comparáveis às das NPs originais: 6 ± 2 nm. Este resultado sustenta a ideia de que o polímero poderá funcionar como uma capa protectora das NPs, evitando a sua degradação e mantendo as propriedades ópticas, morfológicas e estruturais originais.

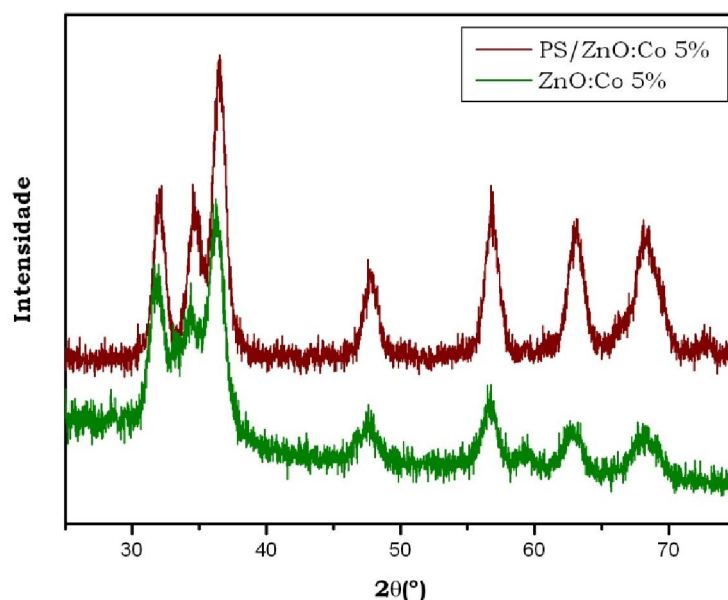


Figura 2.16 – Difractograma de raios-X de pós do NCmp de PS/ZnO:Co 5%.

O espectro de EPR encontra-se representado na Figura 2.17, onde se faz uma comparação entre o espectro simulado e o experimental, tanto da NPs de ZnO:Co como do NCmp PS/ZnO:Co.

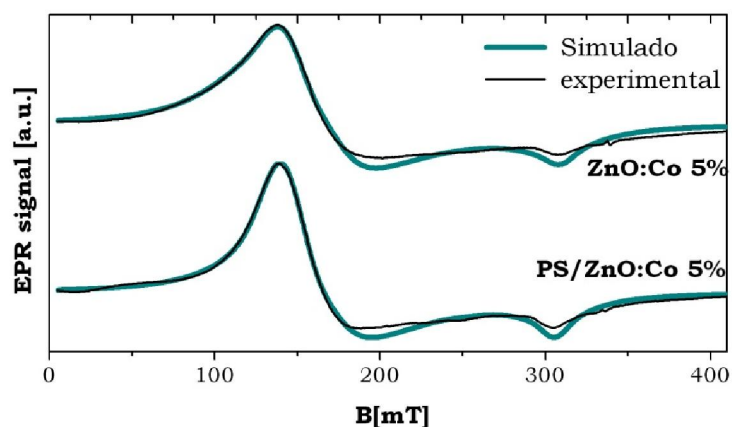


Figura 2.17 – Espectro de EPR de ZnO:Co 5% e PS/ZnO:Co 5%.

O sinal de EPR para este tipo de material é mais difícil de resolver dada a maior anisotropia do espectro. No entanto observa-se que aquando o encapsulamento das NPs com o PS, existe uma diminuição do sinal atribuído à superfície das NPs (S_2 e S_3), apesar de esta diferença não ser tão notória como na modificação superficial com TOPSe. Sendo assim, é possível verificar pelo espectro de EPR que não existe um estreitamento do sinal tão notório como nas nanoestruturas ZnSe/ZnO:Co. Uma possível explicação é a remoção parcial do Co aquando a substituição dos ligandos coordenados à superfície (de acetatos para TOPO). Esta substituição não é tão agressiva como a reacção do ZnO:MT com TOPSe, pelo que apenas uma quantidade reduzida de Co à superfície é removida.

2.3 Nanoestruturas de ZnO dopado com lantanídeos

Para além da importância do conhecimento dos defeitos em NPs de semicondutores para o controlo e fabrico de dispositivos ópticos, uma outra abordagem, não menos importante, consiste na tentativa da sua aplicação como emissores de luz baseados na incorporação de iões lantanídeos (Ln). As aplicações dos fósforos de lantanídeos são inúmeras e uma dessas aplicações é em televisores, onde são usados para produzir as três cores primárias: vermelha, azul e amarelo. As transições responsáveis por essas cores são $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2$) do ião Eu^{3+} , emissão a 611 nm (vermelha); $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2$) do ião Tb^{3+} , emissão a 550 nm (verde) e a transição $5d \rightarrow 4f$ do ião Eu^{2+} , emissão a 450 nm (azul). A inclusão das cores primárias num único substrato pode facilitar o desenvolvimento futuro de painéis planos. Deste modo, o estudo da emissão intraiónica de iões lantanídeos que emitam no azul, verde e vermelho, assume uma importância considerável. Esses materiais, além de serem usados em aparelhos de televisão, são usados também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios- γ e electrões), etc. Como podemos observar, as aplicações baseadas na luminescência dos lantanídeos têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna.⁵⁹⁻⁶¹ Embora as aplicações optoelectrónicas sejam presumivelmente as que mais estimulam o mercado, é óbvio que não se pode deixar de referir a importância da obtenção de tais fontes de radiação à escala nanométrica, nomeadamente para potenciais aplicações em biologia e medicina (diagnóstico utilizando biomarcadores).

Este trabalho distingue-se de outros trabalhos semelhantes existentes na literatura⁴⁰⁻⁴² na medida em que após a síntese das nanopartículas dopadas de ZnO procedeu-se a uma

tentativa de explicar a localização do íon lantanídeo dopante, se apenas adsorvido à superfície ou realmente inserido na matriz do ZnO.²⁶

2.3.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO:Ln

Foi desenvolvido um método de síntese, através de uma adaptação do método já utilizado para a síntese de ZnO dopado com MT,³⁹ para sintetizar NPs de ZnO dopadas com lantanídeos (Ln). A reacção envolvida na síntese das nanopartículas de ZnO dopadas com Ln é a mesma que a utilizada nos MT. As NPs são sintetizadas à temperatura ambiente, com a adição de uma base em meio etanólico a uma mistura de acetatos de Zn (II) e Ln(III). A concentração de Zn(II) foi diminuída de maneira a conservar a concentração inicial total de íões metálicos. As NPs são precipitadas e lavadas do mesmo modo que as ZnO:MT. Este método sugere ser muito promissor uma vez que as NPs de ZnO são obtidas a temperaturas moderadas. Esta poderá ser uma vantagem em relação às termólises a temperaturas elevadas, onde a migração dos dopantes estranhos até à superfície da NP é favorecida. Foram sintetizadas NPs dopadas de ZnO com os seguintes íões lantanídeos: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} . As concentrações nominais de Ln(III) utilizadas foram: 5, 10, 15 e 20%.

Como já foi mencionado, as NPs de determinados materiais apresentam propriedades ópticas únicas e ilustram exemplarmente a variação das suas propriedades com o tamanho de partícula. É importante reter que este efeito óptico resulta de uma alteração da estrutura electrónica do semiconductor como consequência da variação do tamanho médio de partícula. As NPs de ZnO:Ln apresentam confinamento quântico, ou seja, as suas propriedades ópticas são influenciadas pelo tamanho das partículas. Como já foi referido para as NPs de ZnO:MT, utilizando este método de síntese, existe a possibilidade de se controlar o tamanho médio das NPs através da quantidade de base adicionada ou variando a temperatura de síntese. Não existe diferença no espectro óptico de absorção com a variação do lantanídeo utilizado na dopagem. Ao contrário das NPs de ZnO:MT, estas não apresentam cor característica, sendo que a cor do material dopado é idêntico ao material não dopado: branco, excepto no caso do ZnO:Er que adquire a tonalidade rosa proveniente do Er(III). Uma experiência efectuada foi o estudo do aumento do tamanho de partícula ao longo do tempo, à temperatura ambiente e a 0°C (Figura 2.18).

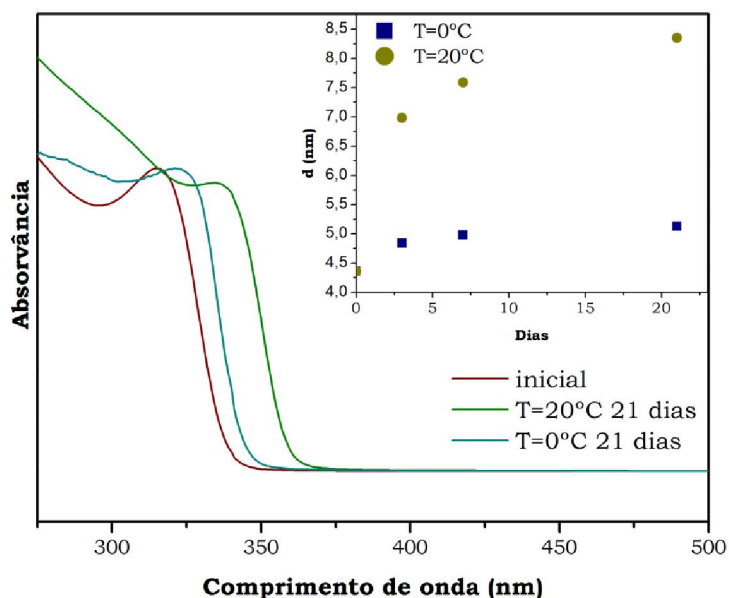


Figura 2.18 - Espectros ópticos de absorção de ZnO:Eu 5% logo após a síntese (vermelho) e 21 dias depois, a $T=20^{\circ}\text{C}$ (verde) e a $T=0^{\circ}\text{C}$ (azul). No gráfico inserido temos a evolução do crescimento das NPs com o tempo, determinado pela equação de Brus (equação 1.1).

Pelos espectros de absorção registados verifica-se uma evolução no sentido do crescimento das NPs, com tempo. Esta evolução poderá ser explicada pelo amadurecimento de Ostwald, foi referido anteriormente.⁶²

A análise por TEM confirma a presença de partículas nanométricas nestas amostras (Figura 2.19). Uma vez que as NPs são morfologicamente idênticas independentemente do ião lantanídeo utilizado, foram apresentadas algumas imagens de TEM de NPs dopadas. No entanto, como já foi referido, é possível verificar que após precipitação das NPs, estas coalescem, aumentando assim as suas dimensões finais. O tamanho médio medido nas partículas coloidais (Figura 2.19a) é de 4.7 ± 1.2 nm enquanto nas NPs em pó (Figura 2.19b) é de 12.0 ± 2.7 nm. Como já foi referido, a matriz de ZnO quando dopada com os diferentes Ln, não sofre alterações morfológicas significativas. Mais uma vez, como aconteceu com a dopagem com os metais de transição-d existe o alargamento dos picos de difracção com o aumento da concentração de dopante. É possível verificar um pequeno desvio nos picos de difracção para maiores ângulos. Este desvio poderá ser uma indicação para a incorporação do ião lantanídeo na matriz do ZnO. Devido às dimensões consideráveis dos iões lantanídeos (o raio iónico do ião Tb(III) é ~ 1.06 Å, em comparação com o de Zn(II) que é ~ 0.74 Å), a sua

incorporação na matriz hexagonal do ZnO, poderá provocar alterações nos parâmetros de rede e consequentemente, pequenos desvios no difractograma.

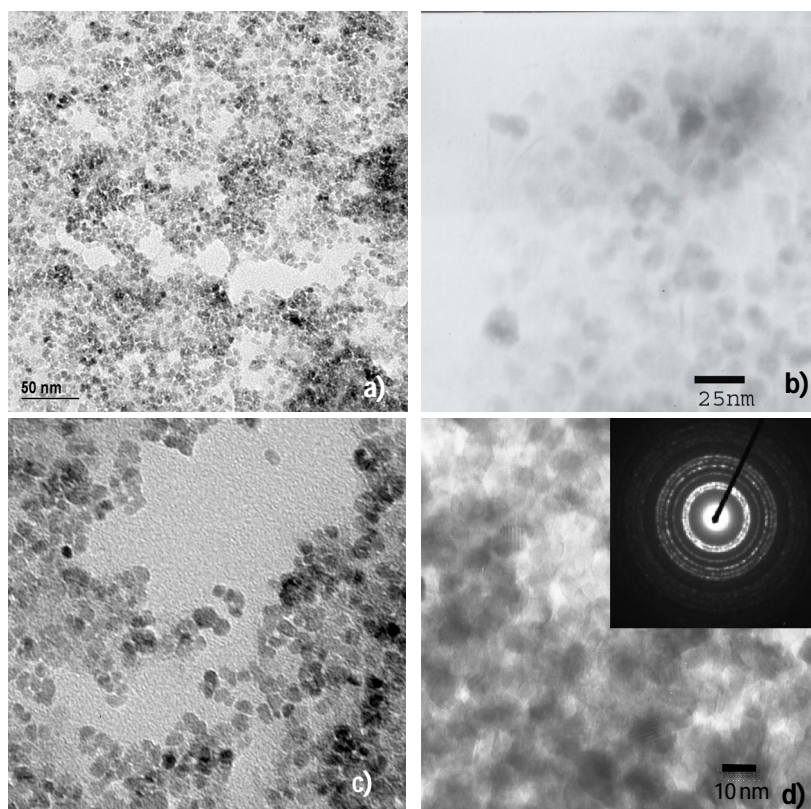


Figura 2.19 – Imagens de TEM de ZnO dopado: a) ZnO:Tb 10% na forma coloidal; b) ZnO:Tb 10% após precipitação e lavagem com acetato de etilo; c) ZnO:Eu 10% na forma coloidal e d) ZnO:Er 10% na forma coloidal, no gráfico inserido encontra-se uma imagem de difracção de electrões da mesma amostra.

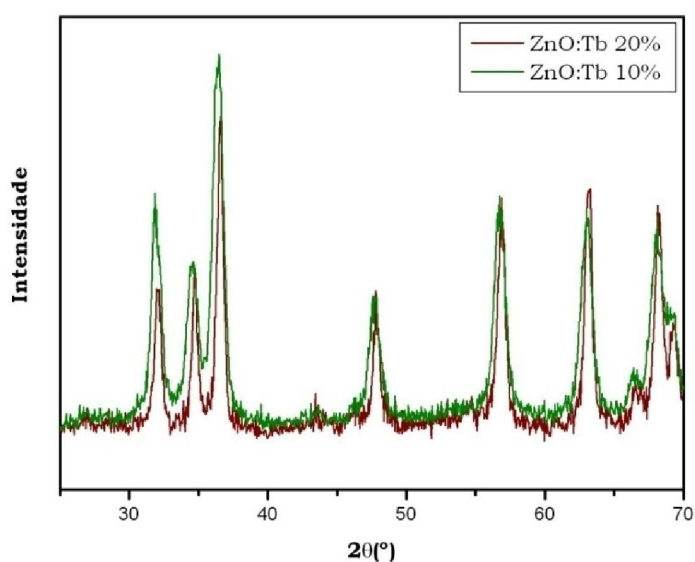


Figura 2.20 – Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnO:Tb 10 e 20% de dopagem.

Para ter uma percepção da quantidade de lantanídeo existente nas amostras de ZnO:Eu e ZnO:Tb, recorreu-se à técnica de espectrometria por retrodispersão de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*– RBS). Esta técnica envolve a contagem e energia de iões He^+ de um feixe retrodisperso (backscatter) após colisão com átomos na região da superfície da amostra. Com esta informação, é possível traçar o perfil da massa atómica e concentração em função da profundidade da amostra. Os valores nominais de Eu(III) presentes durante a dopagem foram 5, 10 e 20% e usando a técnica de RBS foi possível obter as concentrações reais de Tb nas amostras sendo estas ~2, ~4 e ~10% de incorporação. Neste caso as curvas também indicam uma distribuição homogénea pela profundidade atingida do material (200 nm), ou seja, uma distribuição uniforme dos iões de Tb(III) pela rede do ZnO. Foram também obtidas concentrações reais para as NPs de ZnO dopadas com Eu e com Er, no entanto estas apresentavam valores desconformes e devido à falta de tempo não foi possível repetir a análise por RBS. Para o caso do Tb(III) foram utilizadas as concentrações reais estimadas.

Uma das propriedades mais relevantes dos semicondutores, em particular dos de hiato directo, corresponde à emissão de luz aquando existe excitação óptica. Esta recombinação resulta na emissão de um fotão cuja energia é igual à diferença de energia entre os estados electrónicos ocupados por electrões e lacunas antes da recombinação. A fotoluminescência é uma técnica de caracterização óptica não destrutiva frequentemente utilizada no âmbito da determinação da qualidade dos materiais. Em particular, um espectro de fotoluminescência é rico em informação sobre os processos relacionados com a emissão intrínseca e extrínseca do material em estudo. Fundamentalmente, a dopagem intencional de materiais de largo hiato óptico com estes elementos permite pressupor que poderão ser construídos dispositivos emissores de luz eficientes baseados nas transições intraiónicas.

Os iões Ln(III) são paramagnéticos (com excepção dos iões La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos). Nos compostos com esses iões trivalentes a luminescência é devida às transições electrónicas $f-f$. As propriedades electrónicas são pouco afectadas pelo ambiente químico e as bandas de emissão são geralmente muito finas.⁶³ As transições ópticas $4f-5d$ também são possíveis e originam bandas muito mais intensas que as transições tipo $f-f$ mas essas bandas são geralmente muito largas. A luminescência do Eu^{2+} ($4f$) e Ce^{3+} ($4f$) são exemplos deste tipo de transição.⁶³

Estas nanoestruturas de ZnO dopado com lantanídeos foram submetidas a estudos de fotoluminescência, realizados no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.⁶⁴ Para todas as NPs de ZnO:Ln foi possível verificar um desvio de energia da emissão excitónica, quando comparados com o espectro do ZnO macrocristalino, evidência para efeitos de

confinamento quântico. Foram estudados os seguintes sistemas: ZnO:Sm 10 e 20%; ZnO:Eu 4, 14 e 23%; ZnO:Tb 2, 4 e 10% e ZnO:Er 2%.

Para o caso do Sm(III), foram analisadas NPs de ZnO:Sm com concentrações de 10 e 20%. Para estas NPs, excitando banda a banda ($\lambda_{exc}=325$ nm), o espectro PL apresenta a emissão a cerca de 3.4 eV, correspondente à banda excitónica do ZnO nanocristalino, e ainda uma banda centrada sensivelmente a 2.2 eV (Figura 2.21a). Verifica-se uma diminuição da intensidade da emissão a maiores energias e um aumento da emissão com o aumento da quantidade de dopante. Uma explicação provável poderá ser devido ao efeito dos estados de superfície nos NCs. Shalish *et al.*⁶⁵ notaram o mesmo tipo de emissão profunda e atribuíram a recombinação a 2.2 eV a estados de superfície tais como Zn(OH)₂ ou grupos hidroxílicos.⁶⁶ No entanto esta recombinação poderá ter origem em defeitos intrínsecos.^{67, 68} Sendo assim é possível sugerir três situações:

- O aumento da concentração nominal de dopante promove a inclusão de um maior número de estados de superfície;
- O aumento da concentração nominal de dopante fomenta a introdução de mais defeitos intrínsecos;
- A emissão amarela tem como causa um defeito complexo envolvendo o ião Sm(III).

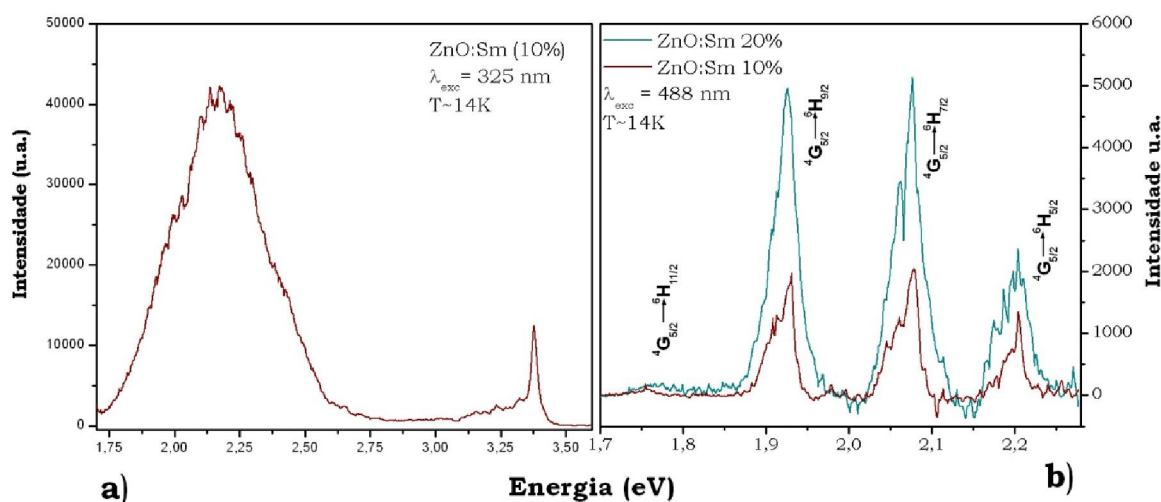


Figura 2.21 – Espectros de PL de NCs de ZnO:Sm obtidos a 14K: a) $\lambda_{exc}=325$ nm e b) $\lambda_{exc}=488$ nm.

Uma característica interessante, verificada em ambas as concentrações nominais de Sm(III), corresponde às diferenças observadas nas razões das intensidades integradas entre os diferentes multipletos (Figura 2.21b). Se o ião possuísse o mesmo ambiente, e tendo em

conta que as transições têm todas origem no mesmo estado excitado, então seria de esperar que essa razão se mantivesse constante. Sendo assim é possível admitir que o ião Sm(III) poderá encontrar-se também à superfície ou, se incorporado na matriz, possui diferentes ambientes.

Foram analisados NCs de ZnO:Eu com concentrações nominais de 5, 10 e 20%. Os resultados de PL para os NCs de ZnO:Eu são análogos aos já referidos para o Sm(III). Particularmente, a baixa temperatura e com excitação banda a banda, a emissão é dominada pela recombinação de excitões ligados e pela banda amarela centrada, sensivelmente a 2.2 eV. Porém, com excitação ressonante foram observadas as transições intra- $4f$ do Eu^{3+} . Na Figura 2.22 estão apresentados os espectros de PL observados a baixa temperatura, com um $\lambda_{\text{exc}}=465$ nm de um laser de Ar. Com estas condições de excitação, a luminescência provém fundamentalmente do estado $^5\text{D}_0$, traduzindo a ocorrência de um processo rápido de relaxação entre os estados de maior energia para este nível. A transição mais intensa é observada no vermelho e corresponde à recombinação $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Aos olhos de muitos investigadores espectroscopistas, o Eu^{3+} é considerado um sensor óptico uma vez que fornece indicação sobre a localização do ião em diferentes matrizes. Nomeadamente, o aparecimento da transição proibida $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica se o ião se encontra em posições de simetria inferior à trigonal. Esta transição constitui uma das transições mais relevantes no reconhecimento de diferentes centros ópticos originados por este ião numa dada matriz. Paralelamente, o facto da transição mais intensa corresponder à $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ permite-nos excluir que o ião esteja localizado em posições com simetria de inversão. Neste caso, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ocorre manifestamente a 2.138 eV. As medidas ópticas apresentadas na Figura 2.22 admitem a existência de mais do que um único centro óptico relacionado com o Eu. Se o Eu^{3+} for substitucional ao Zn (simetria C_{3v}) o estado $J=2$ desdobra-se, pela acção de campo cristalino, em três níveis: um não degenerado e dois duplamente degenerados. Dos espectros representados na Figura 2.22 verifica-se que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é composta por três linhas. Com esta informação, torna-se viável assumir que alguns dos iões de Eu(III) se encontrem no interior dos NCs.

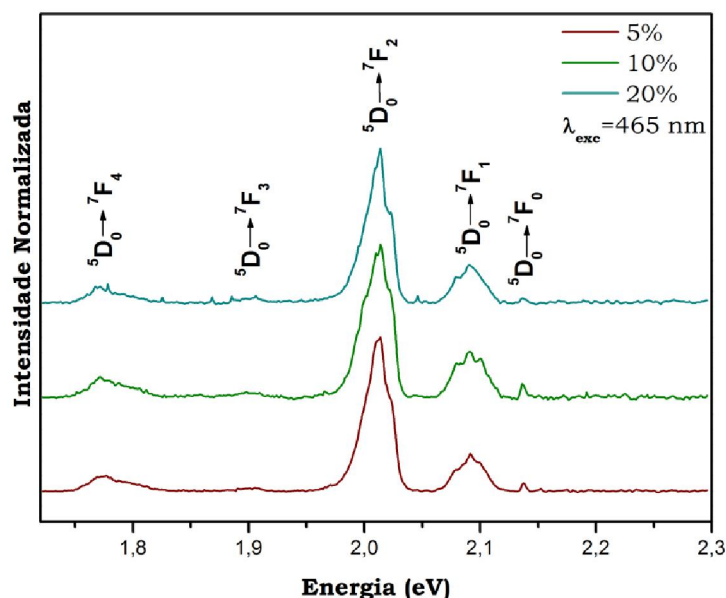


Figura 2.22 – Espectro de PL de NCs de ZnO:Eu ($\lambda_{exc}=465$ nm).

No caso do Tb(III), foram analisadas ZnO:Tb com as seguintes concentrações de dopante: 2, 4 e 10%. Curiosamente, com as NPs de ZnO:Tb, a emissão do Tb(III) é também observada com excitação banda a banda ($\lambda_{exc}=325$ nm). Com excitação a este comprimento de onda, as NPs de ZnO:Tb apresentam recombinação de excitões ligados e emissão profunda, além das transições intra- $4f$ correspondentes à emissão do Tb³⁺ (Figura 2.23).

A Figura 2.23 evidencia também que nestas amostras a emissão profunda dominante corresponde à emissão verde não estruturada (e não à emissão amarela detectada no ZnO:Eu e ZnO:Sm). Uma particularidade interessante observada na Figura 2.23, é o efeito do aumento da concentração de dopante na diminuição da intensidade relativa da emissão de maiores energias quando comparada com a emissão profunda. Para o ZnO:Tb 10%, a emissão intraíônica é observada tanto com a excitação banda a banda como com a excitação ressonante (Figura 2.24). Os dados experimentais evidenciam diferentes comportamentos para o íon de Tb³⁺ nas amostras de diferentes concentrações. Tal como para o caso do ZnO:Eu, embora os resultados apontem para a presença do íon Ln(III) na matriz, é difícil garantir de forma exacta, a localização e o ambiente do íon Tb³⁺ na matriz do ZnO. Por um lado, pode ocorrer adsorção dos íões à superfície, ficando estabilizados por diferentes ligandos, neste caso os ligandos acetato. Por outro lado, e em particular nestas amostras dopadas com

Tb(III), a observação da emissão excitônica sugere que parte dos iões esteja efectivamente incorporada nos NCs de ZnO.

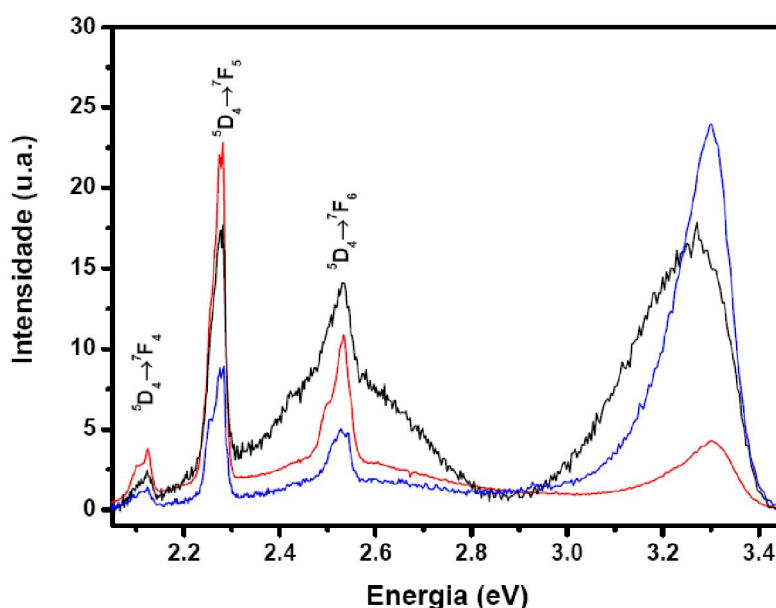


Figura 2.23 – Espectros de PL de NCs de ZnO:Tb com 2% (azul), 4% (preto) e 10% (vermelho) de dopagem, a 14K, obtidos a $\lambda_{exc}=325$ nm

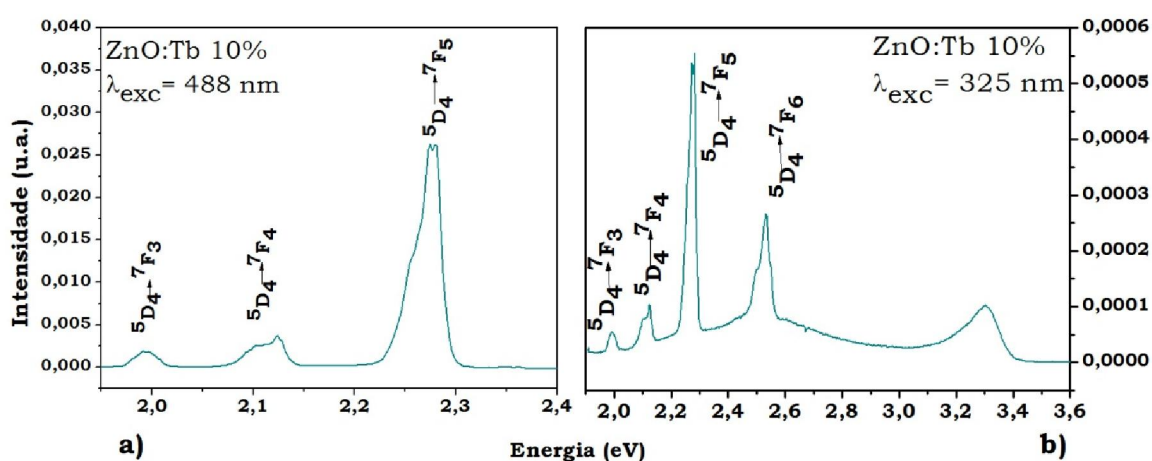


Figura 2.24 – Espectros de PL de NCs de ZnO:Tb 10%, a 14K, obtidos a: a) $\lambda_{exc}=325$ nm e b) $\lambda_{exc}=488$ nm.

Para as NPs de ZnO dopadas com o Er(III), excitando banda a banda ($\lambda_{exc}=325$ nm) o espectro de PL apresenta a emissão a cerca de 3.3 eV, correspondente à banda excitônica do ZnO nanocristalino e uma banda amarela centrada sensivelmente a 2.2 eV. A recombinação

de excitações ligado é dominada por várias auto-absorções do ZnO devido às transições intra- $4f$ do Er(III) proveniente do multipletto fundamental até ao estados excitados $^4I_{15/2} \tilde{Z}^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \tilde{Z}^4F_{9/2}$ e $^4I_{13/2} \tilde{Z}^4S_{3/2}$. O espectro de emissão das NPs de ZnO:Er, com $\lambda_{exc}=488$ nm (excitado directamente no nível $^4F_{7/2}$) está apresentado na Figura 2.25 e Figura 2.26. As emissões verdes observadas entre 2.20 a 2.40 eV correspondem às transições dos estados excitados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ até ao estado fundamental do ião Er^{3+} , $^4I_{15/2}$. A emissão vermelha observada a cerca de 1.9 eV, corresponde à transição $^4F_{9/2} \tilde{Z}^4I_{15/2}$. Sobretudo, a emissão no infravermelho foi observada entre 0.80 e 0.82 eV, relativo à transição $^4I_{13/2} \tilde{Z}^4I_{15/2}$.

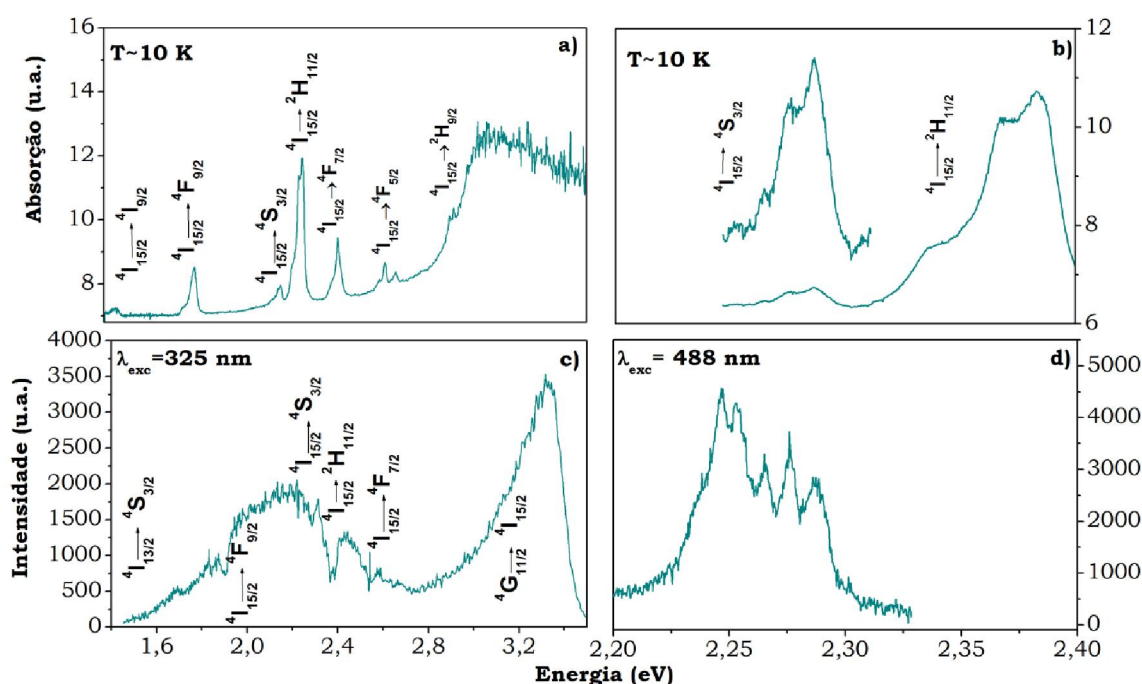


Figura 2.25 – Espectros ópticos de absorção (a e b) e PL (c e d) de NCs de ZnO:Er 20%, a 14K, obtidos a: a) $\lambda_{exc}=325$ nm e b) $\lambda_{exc}=488$ nm.

De facto, uma vez que uma grande quantidade de iões Er(III) se distribui à superfície (aumento da razão superfície/volume) nas NPs, os iões dopantes de Er(III) causam distorções locais da rede na superfície das NPs de ZnO. Esta influência nas distorções globais aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula. Como um todo, o ambiente local dos iões Er(III) torna-se uma coordenação isotrópica de elevada simetria, e consequentemente, a interacção entre o ião lantanídeo e a rede cristalina circundante torna-se mais fraca. Esta poderá ser a interpretação da emissão da transição $^2H_{11/2} \tilde{Z}^4I_{15/2}$ ser mais forte que a transição $^4S_{3/2} \tilde{Z}^4I_{15/2}$.⁴¹

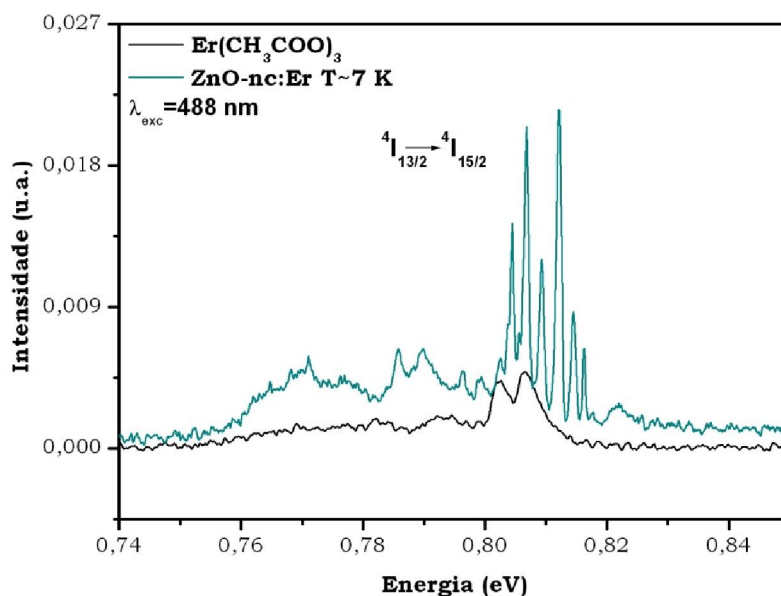


Figura 2.26 – Espectro de PL de NPs de ZnO:Er, a $T \approx 7$ K, ($\lambda_{exc} = 488$ nm).

2.3.2 Modificação superficial de nanopartículas de ZnO:Ln

Este trabalho de investigação prosseguiu de modo a descobrir, em detalhe, o papel dos iões de Ln(III) nas propriedades de fotoluminescência das NPs de ZnO dopadas e a sua possível localização. Para tal foram efectuados ensaios de modificação de superfície das NPs.

2.3.2.1 Nanoestruturas ZnO:Ln/ZnSe

Estes ensaios sujeitam a amostra a condições agressivas de aquecimento, de modo a que qualquer ião Ln adsorvido à superfície seja removido. Para afastar quaisquer incertezas, foi estudada uma reacção térmica dos NCs dopados de ZnO lavados com TOPSe. Esta reacção desagrega a superfície de ZnO, formando ZnSe (Figura 2.27). Qualquer lantanídeo adsorvido à superfície é prontamente removido de modo a formar a nova fase cristalina e, com o tempo, formar heteroestruturas coloidais. Como já foi referido o espectro de absorção destas nanoestruturas dopadas apresenta apenas a banda do excitão do ZnO, independentemente do Ln incorporado. Sendo assim, investigou-se apenas as nanoestruturas de ZnO:Tb 10%.



Figura 2.27 – Evolução da cor durante a reacção de ZnO:Tb 10% com TOPSe.

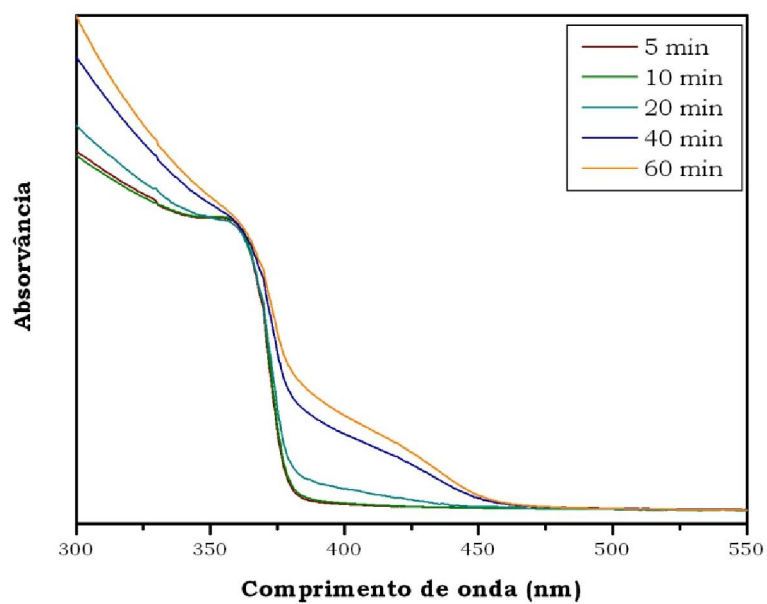


Figura 2.28 - Espectros ópticos de absorção, à temperatura ambiente, de NCs de ZnO:Tb 10% tratados com TOPSe para diferentes tempos de reacção.

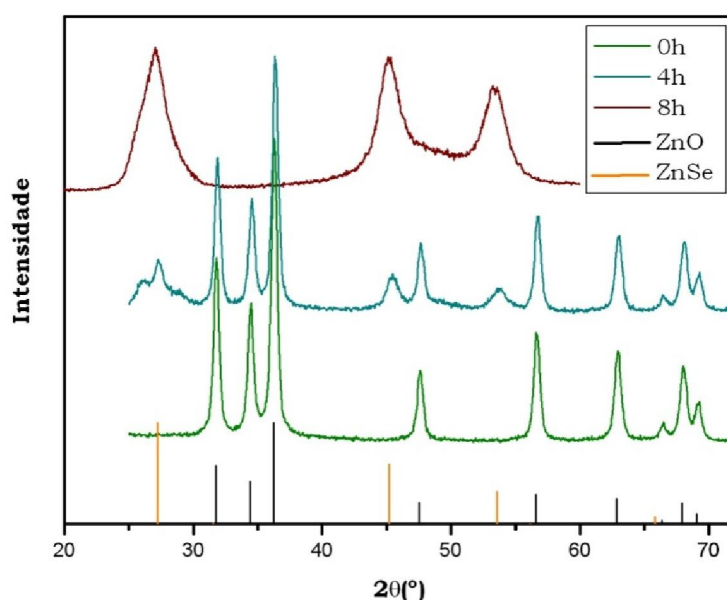


Figura 2.29 – Difractograma de raios-X de pós de ZnO:Tb 10% após um tratamento de TOPSe, às 0, 4 e 8 h de reacção. As barras verticais representam as difracções da fase hexagonal do ZnO (preto) e da fase cúbica do ZnSe (laranja), ficha ICDDPDF nº04-009-7657 e nº04-007-9955, respectivamente.

Na Figura 2.28 são apresentados os espectros ópticos de absorção dos NCs de ZnO dopados tratados com TOPSe para tempos de reacção distintos. Torna-se aparente o aparecimento de um ombro de absorção a cerca de 430 nm, que está relacionado com a formação de ZnSe. Esta característica óptica torna-se mais proeminente com o aumento do tempo de reacção. Com pouco tempo de reacção, o colóide consiste num padrão de difracção tipicamente da *wurtzite*. No entanto, com o passar do tempo, a camada fina de ZnSe aumenta, sendo possível observar no DRX as duas fases semicondutoras: ZnO e ZnSe. Ao fim de 8h, verifica-se que o Zn(II) do ZnO foi todo consumido para formar o ZnSe, aparecendo apenas uma fase: a de ZnSe cúbico. A Figura 2.29 apresenta um difractograma de raios-X de pós durante várias etapas desta transformação em ZnSe. Todo o ZnO dopado com Tb^{3+} é transformado em ZnSe.

Na Figura 2.30, encontra-se o espectro de PL do ZnSe/ZnO:Tb 10% ao fim de 10 minutos de reacção. Ao fim deste tempo o colóide já tem uma tonalidade amarelada, indicando a presença de ZnSe, que poderá ser comprovado pelo espectro óptico de absorção. Sendo assim, as NPs de ZnO:Tb já se encontram com uma capa de ZnSe, ou seja, qualquer elemento que estivesse à superfície terá sido removido.

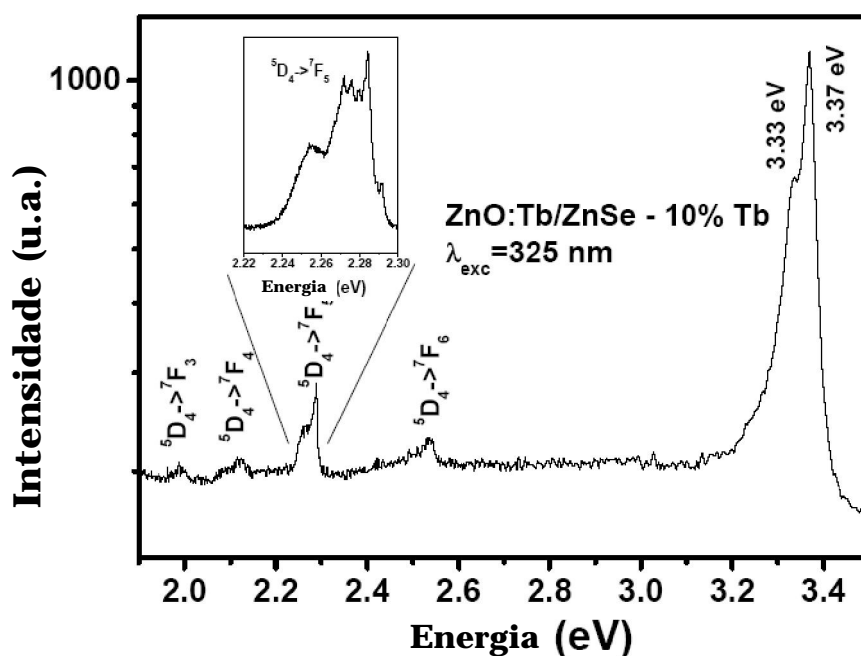


Figura 2.30 – Espectro de PL obtido a 7 K com excitação acima do hiato óptico (325 nm) para os NCs de ZnO:Tb 10%/ZnSe ao fim de 10 min. No gráfico inserido, espectro PL da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} .

As transições intra- $4f$ do íon $Tb(III)$ foram claramente observadas com excitação ressonante das NPs de ZnO antes de serem tratadas com o TOPSe e após este tratamento continuam a ser observadas.

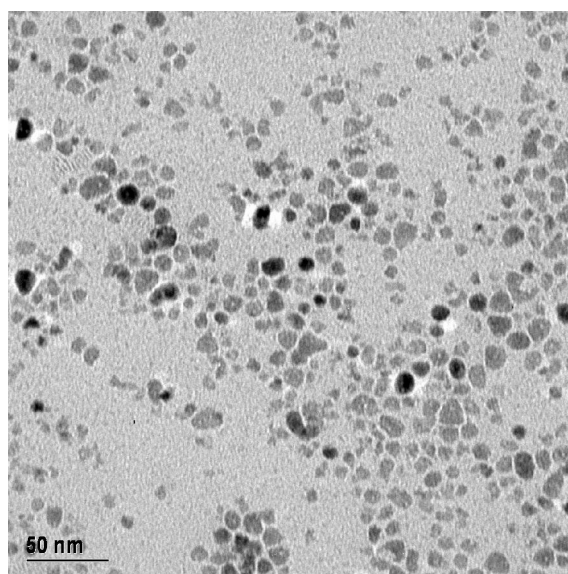


Figura 2.31 – Imagem de TEM de NPs de ZnO:Tb 10%/ZnSe.

Estes resultados são uma evidência inequívoca para o encapsulamento do Tb^{3+} nos NCs de ZnO. De facto, esta modificação superficial envolve uma reacção química na superfície das NPs, formando ZnSe, e não apenas a troca de agentes passivantes. Apesar de ainda se observar as linhas típicas de PL para o Tb^{3+} , também se verificou que este tratamento químico promoveu o crescimento das partículas (devido à elevada temperatura) e um aumento da dispersão de tamanhos, observado pelo alargamento das linhas de PL para os colóides modificados.

2.3.2.2 Nanocompósitos de ZnO:Ln e polímero

A formação e aplicação de NPs compostas por material polimérico ou inorgânico apresenta uma grande popularidade no meio académico e industrial. Existem muitas formas de sintetizar NPs de modo a obter as propriedades desejadas. Praticamente todos os processos utilizados, como por exemplo sol-gel^{69, 70} ou microemulsão⁷¹ para a preparação de partículas inorgânicas, ou polimerização por emulsão⁷² para a preparação de partículas poliméricas, são baseados no controlo cinético de reacção. As partículas crescem do centro para a superfície e a estrutura da partícula é orientada por factores cinéticos. Como consequência, seria ideal aproveitar-se o controlo termodinâmico latente para a arquitectura de nanopartículas, bem como o conceito de “nanoreactores” onde o ingrediente essencial para a formação de nanopartículas está presentes na mistura reaccional inicial.⁷³⁻⁷⁵ Na polimerização por miniemulsão a nucleação ocorre nas gotas de monómero, cujo tamanho dependerá do processo de homogeneização utilizado, do tipo e concentração de surfactante e da presença ou não de um co-estabilizador (agente hidrofóbico).^{76, 77}

A polimerização por miniemulsão foi a técnica explorada para o desenvolvimento de metodologias *in situ* de NCmps inorgânico/polímero contendo NPs de ZnO dopados com iões lantanídeo. Para a miniemulsão, foi necessário recorrer à modificação superficial das NPs de forma a torná-las compatíveis com solventes orgânicos. A modificação superficial dos NCs de ZnO é efectuada pelo tratamento térmico com TOPO. Foram sintetizados NCmps de PS/ZnO:Ln com as seguintes NPs: ZnO:Er 2%, ZnO:Tb 5% e ZnO:Eu 10%. No entanto serão apenas discutidos os resultados do PS/ZnO:Er. A escolha do PS/ZnO:Er como representação deste tipo de materiais recai no facto de este NCmp ter um espectro de reflectância difusa muito claro que indica a incorporação das NPs na matriz polimérica.

Na Figura 2.32 está apresentada uma imagem de TEM do NCmp PS/ ZnO:Er. O NCmp sintetizado consiste em partículas esféricas com cerca de 450 nm de diâmetro com a fase semicondutora no seu interior. Uma parte constituinte do látex é também polímero livre, neste caso, poli(estireno) livre. Devido ao seu tamanho, existe uma quantidade considerável de NPs encapsuladas no NCmp.

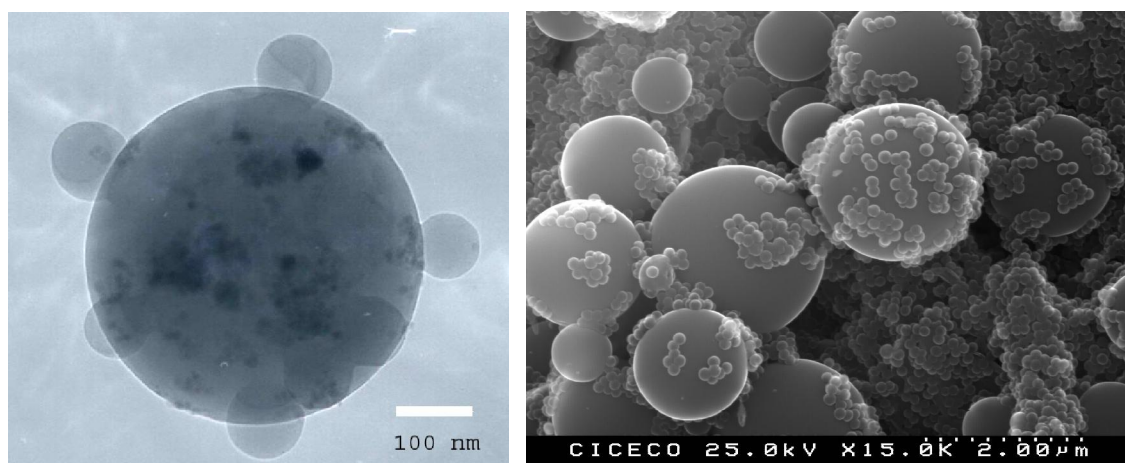


Figura 2.32 - Imagem de TEM (esquerda) e SEM(direita) do NCmp de PS/ZnO:Er.

Foram registados os espectros de reflectância difusa no visível do NCmp de modo a comprovar a existência de ZnO e Er(III) (Figura 2.33).

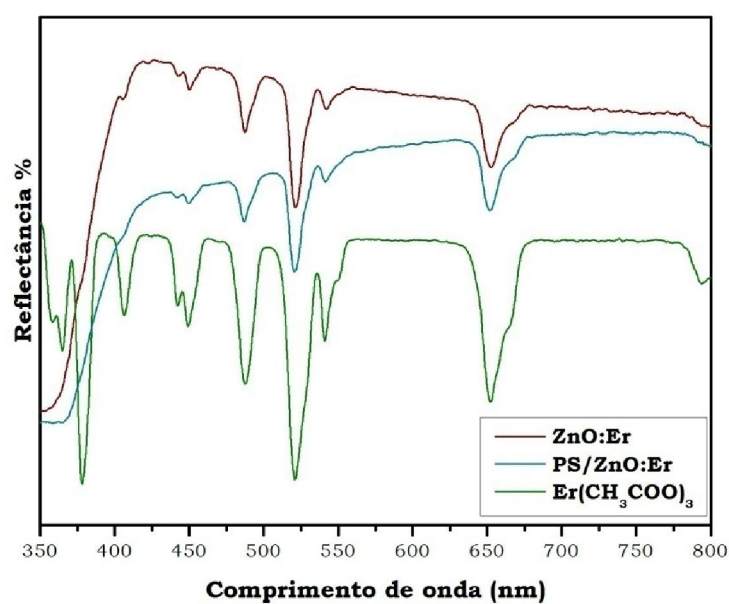


Figura 2.33 – Espectros de reflectância difusa no visível do NCmp de PS/ZnO:Er, NPs de ZnO:Er e acetato de Er(III).

No espectro de reflectância difusa do nanocompósito, surge uma banda a cerca de 375 nm, correspondente à banda do hiato óptico do ZnO. Além desta banda, surgem um conjunto de bandas ao longo do espectro que poderão ser atribuídas a transições $f-f$ do Er(III), dando assim a indicação da sua existência no interior do NCmp. Comparando com as NPs iniciais, existe um ligeiro desvio para maiores comprimentos de onda do hiato óptico, ou seja, aumento do tamanho das partículas. Este ténue aumento poderá ser explicado com o tratamento térmico a que as NPs são sujeitas durante a modificação superficial com o TOPO. Apesar de não ser uma temperatura muito elevada, poderá ser o suficiente para promover o crescimento das partículas. Na Figura 2.34 encontra-se o espectro de fotoluminescência do NCmp de PS/ZnO:Er.

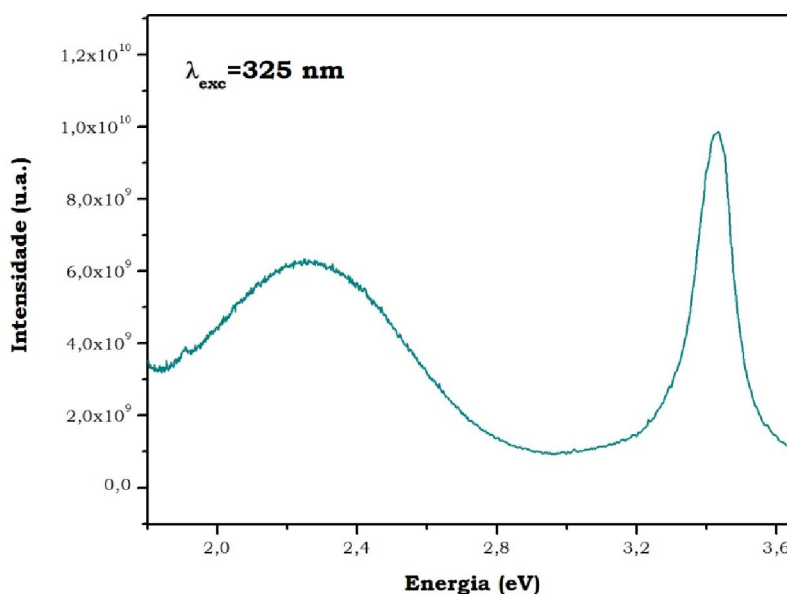


Figura 2.34 – Espectro de PL do NCmp de PS/ZnO:Er, ($\lambda_{exc}=325$ nm).

Em relação à fotoluminescência do NCmp, excitando banda a banda, apenas foi possível observar a banda excitónica característica do ZnO e a recombinação de excitões ligados e a emissão profunda. A emissão profunda dominante corresponde à emissão amarela observada nas NPs de ZnO:Er.

2.4 Conclusão

Este capítulo teve como objectivo principal a descrição da síntese de nanoestruturas de ZnO dopado com metais de transição. Sendo que para tal, foram sintetizadas, com sucesso, nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição do bloco-*d* e -*f* (lantanídeos).

De seguida procedeu-se à verificação da inclusão dos iões dopantes na matriz do ZnO. Para tal recorreu-se a uma reacção do ZnO com TOPSe que desgasta a superfície das NPs, formando ZnSe, eliminando iões MT ou Ln adsorvidos à superfície. Após este tratamento, continuava-se a conseguir identificar os iões dopantes através de diversas técnicas, implicando a sua inclusão na matriz cristalina do ZnO.

Procedeu-se à capsulação das nanopartículas dopadas em poli(estireno), recorrendo a uma polimerização *in-situ* por miniemulsão. Os NCmps preparados apresentam as propriedades ópticas dos nanocristais mantendo a integridade das NPs semicondutoras incorporadas. Apesar de algumas dúvidas que subsistem relativamente à incorporação do dopante na matriz do ZnO, consoante a natureza do ião, estes resultados corroboram a viabilidade desta estratégia sintética na presença de nanopartículas de ZnO dopadas. Por outro lado, abre caminho para a sua aplicação a outros nanomateriais inorgânicos com propriedades distintas.

2.5 Referências

1. Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., The quantum-mechanics of larger semiconductor clusters (quantum dots). *Annu Rev Phys Chem* **1990**, 41, 477.
2. Weller, H., Quantized semiconductor particles - A novel state of matter for materials science. *Adv Mater* **1993**, 5, (2), 88.
3. Alivisatos, A. P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J Phys Chem* **1996**, 100, (31), 13226.
4. Eychmuller, A., Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals. *J Phys Chem B* **2000**, 104, (28), 6514.
5. Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L., Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives. *Chem Mater* **2001**, 13, (11), 3843.
6. Moriarty, P., Nanostructured materials. *Rep Prog Phys* **2001**, 64, (3), 297.
7. Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P., Shape control of colloidal semiconductor nanocrystals. *J Clust Sci* **2002**, 13, (4), 521.
8. Masala, O.; Seshadri, R., Synthesis routes for large volumes of nanoparticles. *Annu Rev Mater Res* **2004**, 34, 41.
9. Rao, C. N. R.; Muller, A.; Cheetham, A. K., *The Chemistry of Nanomaterials* Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
10. Baranov, A. N.; Panin, G. N.; Kang, T. W.; Oh, Y. J., Growth of ZnO nanorods from a salt mixture. *Nanotechnology* **2005**, 16, (9), 1918.
11. Banerjee, D.; Jo, S. H.; Ren, Z. F., Enhanced field emission of ZnO nanowires. *Adv Mater* **2004**, 16, (22), 2028.
12. Wang, Z. L., Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today* **2004**, 7, (6), 26.
13. Wong, E. M.; Hoertz, P. G.; Liang, C. J.; Shi, B. M.; Meyer, G. J.; Searson, P. C., Influence of organic capping ligands on the growth kinetics of ZnO nanoparticles. *Langmuir* **2001**, 17, (26), 8362.
14. Neves, M. C.; Trindade, T.; Timmons, A. M. B.; de Jesus, J. D. P., Synthetic hollow zinc oxide microparticles. *Mater Res Bull* **2001**, 36, (5-6), 1099.
15. Kumar, R. V.; Diamant, Y.; Gedanken, A., Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chem Mater* **2000**, 12, (8), 2301.
16. Meulenkamp, E. A., Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *J Phys Chem B* **1998**, 102, (29), 5566.

17. Shim, M.; Wang, C. J.; Norris, D. J.; Guyot-Sionnest, P., Doping and charging in colloidal semiconductor nanocrystals. *MRS Bull***2001**, 26, (12), 1005.
18. Levy, L.; Feltin, N.; Ingert, D.; Pileni, M. P., Three dimensionally diluted magnetic semiconductor clusters $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ with a range of sizes and compositions: Dependence of spectroscopic properties on the synthesis mode. *J Phys Chem B***1997**, 101, (45), 9153.
19. Mikulec, F. V.; Kuno, M.; Bennati, M.; Hall, D. A.; Griffin, R. G.; Bawendi, M. G., Organometallic synthesis and spectroscopic characterization of manganese-doped CdSe nanocrystals. *J Am Chem Soc***2000**, 122, (11), 2532.
20. Tanaka, M., Photoluminescence properties of Mn^{2+} -doped II-VI semiconductor nanocrystals. *J Lumin***2002**, 100, (1-4), 163.
21. Stowell, C. A.; Wiacek, R. J.; Saunders, A. E.; Korgel, B. A., Synthesis and characterization of dilute magnetic semiconductor manganese-doped indium arsenide nanocrystals. *Nano Lett***2003**, 3, (10), 1441.
22. Wang, Y.; Herron, N.; Moller, K.; Bein, T., 3-Dimensionally confined diluted magnetic semiconductor clusters $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. *Solid State Commun***1991**, 77, (1), 33.
23. Bhargava, R. N.; Gallagher, D.; Hong, X.; Nurmikko, A., Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Phys Rev Lett***1994**, 72, (3), 416.
24. Khosravi, A. A.; Kundu, M.; Jatwa, L.; Deshpande, S. K.; Bhagwat, U. A.; Sastry, M.; Kulkarni, S. K., Green luminescence from copper-doped zinc sulfide quantum particles. *Appl Phys Lett***1995**, 67, (18), 2702.
25. Bhargava, R. N.; Gallagher, D.; Welker, T., Doped nanocrystals of semiconductor - A new class of luminescent materials. *J Lumin***1994**, 60-1, 275.
26. Pereira, A. S.; Peres, M.; Soares, M. J.; Alves, E.; Neves, A.; Monteiro, T.; Trindade, T., Synthesis, surface modification and optical properties of Tb^{3+} -doped ZnO nanocrystals. *Nanotechnology***2006**, 17, (3), 834.
27. Awschalom, D. D.; Kikkawa, J. M., Electron spin and optical coherence in semiconductors. *Physics Today***1999**, 52, (6), 33.
28. Sooklal, K.; Cullum, B. S.; Angel, S. M.; Murphy, C. J., Photophysical properties of ZnS nanoclusters with spatially localized Mn^{2+} . *J Phys Chem***1996**, 100, (11), 4551.
29. Levy, L.; Hochepied, J. F.; Pileni, M. P., Control of the size and composition of three dimensionally diluted magnetic semiconductor clusters. *J Phys Chem***1996**, 100, (47), 18322.
30. Counio, G.; Esnouf, S.; Gacoin, T.; Boilot, J. P., CdS:Mn nanocrystals in transparent xerogel matrices: Synthesis and luminescence properties. *J Phys Chem* **1996**, 100, (51), 20021.

31. Hoffman, D. M.; Meyer, B. K.; Ekimov, A. I.; Merkulov, I. A.; Efros, A. L.; Rosen, M.; Couino, G.; Gacoin, T.; Boilot, J. P., Giant internal magnetic fields in Mn doped nanocrystal quantum dots. *Solid State Commun***2000**, 114, (10), 547.
32. Norris, D. J.; Yao, N.; Charnock, F. T.; Kennedy, T. A., High-quality manganese-doped ZnSe nanocrystals. *Nano Lett***2001**, 1, (1), 3.
33. Suyver, J. F.; Wuister, S. F.; Kelly, J. J.; Meijerink, A., Luminescence of nanocrystalline ZnSe:Mn²⁺. *Phys Chem Chem Phys***2000**, 2, (23), 5445.
34. Fukumura, T.; Jin, Z. W.; Kawasaki, M.; Shono, T.; Hasegawa, T.; Koshihara, S.; Koinuma, H., Magnetic properties of Mn-doped ZnO. *Appl Phys Lett***2001**, 78, (7), 958.
35. Kittilstved, K. R.; Gamelin, D. R., Activation of high-T_c ferromagnetism in Mn²⁺-doped ZnO using amines. *J Am Chem Soc***2005**, 127, (15), 5292.
36. Norberg, N. S.; Kittilstved, K. R.; Amonette, J. E.; Kukkadapu, R. K.; Schwartz, D. A.; Gamelin, D. R., Synthesis of colloidal Mn²⁺:ZnO quantum dots and high-T_c ferromagnetic nanocrystalline thin films. *J Am Chem Soc***2004**, 126, (30), 9387.
37. Radovanovic, P. V.; Norberg, N. S.; McNally, K. E.; Gamelin, D. R., Colloidal transition-metal-doped ZnO quantum dots. *J Am Chem Soc***2002**, 124, (51), 15192.
38. Schwartz, D. A.; Kittilstved, K. R.; Gamelin, D. R., Above-room-temperature ferromagnetic Ni²⁺-doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots. *Appl Phys Lett***2004**, 85, (8), 1395.
39. Schwartz, D. A.; Norberg, N. S.; Nguyen, Q. P.; Parker, J. M.; Gamelin, D. R., Magnetic quantum dots: Synthesis, spectroscopy, and magnetism of Co²⁺- and Ni²⁺-doped ZnO nanocrystals. *J Am Chem Soc***2003**, 125, (43), 13205.
40. Liu, S. M.; Liu, F. Q.; Wang, Z. G., Relaxation of carriers in terbium-doped ZnO nanoparticles. *Chem Phys Lett***2001**, 343, (5-6), 489.
41. Wang, X.; Kong, X. G.; Shan, G. Y.; Yu, Y.; Sun, Y. J.; Feng, L. Y.; Chao, K. F.; Lu, S. Z.; Li, Y. J., Luminescence spectroscopy and visible upconversion properties of Er³⁺ in ZnO nanocrystals. *J Phys Chem B***2004**, 108, (48), 18408.
42. Cheng, B. C.; Xiao, Y. H.; Wu, G. S.; Zhang, L. D., The vibrational properties of one-dimensional ZnO : Ce nanostructures. *Appl Phys Lett***2004**, 84, (3), 416.
43. Liu, C.; Yun, F.; Morkoc, H., Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. *J Mater Sci-Mater El***2005**, 16, (9), 555.
44. Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D., Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science***2000**, 287, (5455), 1019.
45. Heo, Y. W.; Norton, D. P.; Tien, L. C.; Kwon, Y.; Kang, B. S.; Ren, F.; Pearton, S. J.; LaRoche, J. R., ZnO nanowire growth and devices. *Mat Sci Eng R***2004**, 47, (1-2), 1.

46. Wang, Z. L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J Phys-Condens Mat***2004**, 16, (25), R829.
47. Spaldin, N. A., Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO. *Phys Rev B***2004**, 69, (12).
48. Kittilstved, K. R.; Gamelin, D. R., Manipulating polar ferromagnetism in transition-metal-doped ZnO: Why manganese is different from cobalt (invited). *Journal of Applied Physics***2006**, 99, (8).
49. Gaponenko, S. V., *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* Cambridge, 1998; p 260.
50. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse Cde (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society***1993**, 115, (19), 8706.
51. Brus, L., Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory. *J Phys Chem***1986**, 90, (12), 2555.
52. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*: 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1988.
53. Peng, Z. A.; Peng, X. G., Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J Am Chem Soc***2001**, 123, (1), 183.
54. Chen, H. S.; Lo, B.; Hwang, J. Y.; Chang, G. Y.; Chen, C. M.; Tasi, S. J.; Wang, S. J. J., Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS quantum dots synthesized from ZnO. *Journal of Physical Chemistry B***2004**, 108, (44), 17119.
55. Kuno, M.; Lee, J. K.; Dabbousi, B. O.; Mikulec, F. V.; Bawendi, M. G., The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state. *J Chem Phys***1997**, 106, (23), 9869.
56. Wang, M. F.; Oh, J. K.; Dykstra, T. E.; Lou, X. D.; Scholes, G. D.; Winnik, M. A., Surface modification of CdSe and CdSe/ZnS semiconductor nanocrystals with Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate). *Macromolecules***2006**, 39, (10), 3664.
57. Zezza, F.; Comparelli, R.; Striccoli, M.; Curri, M. L.; Tommasi, R.; Agostiano, A.; Della Monica, M., High quality CdS nanocrystals: surface effects. *Synthetic Met***2003**, 139, (3), 597.
58. Kim, S.; Bawendi, M. G., Oligomeric Ligands for luminescent and stable nanocrystal quantum dots. *J Am Chem Soc***2003**, 125, (48), 14652.
59. Blasse, G. G., B. C., *Luminescent Materials* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
60. Justel, T.; Nikol, H.; Ronda, C., New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew Chem, Int Ed***1998**, 37, (22), 3085.

61. Ronda, C. R.; Justel, T.; Nikol, H., Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *J Alloy Compd***1998**, 277, 669.
62. Vengrenovich, R.; Gudyma, Y.; Yarema, S., Ostwald ripening of quantum-dot nanostructures. *Semiconductors***2001**, 35, (12), 1378.
63. Isolani, T. S. M. P. C., Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova***2005**, 28, (1), 7.
64. Peres, M. A. B. Caracterização óptica de amostras de ZnO. Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.
65. Shalish, I.; Temkin, H.; Narayanamurti, V., Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys Rev B***2004**, 69, (24).
66. Djurisic, A. B.; Leung, Y. H.; Tam, K. H.; Hsu, Y. F.; Ding, L.; Ge, W. K.; Zhong, Y. C.; Wong, K. S.; Chan, W. K.; Tam, H. L.; Cheah, K. W.; Kwok, W. M.; Phillips, D. L., Defect emissions in ZnO nanostructures. *Nanotechnology***2007**, 18, (9).
67. van Dijken, A.; Meulenkaamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. *J Lumin***2000**, 90, (3-4), 123.
68. van Dijken, A.; Meulenkaamp, E. A.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A., The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation. *J Phys Chem B***2000**, 104, (8), 1715.
69. Scolan, E.; Sanchez, C., Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles. *Chem Mater***1998**, 10, (10), 3217.
70. Sharma, P. K.; Jilavi, M. H.; Burgard, D.; Nass, R.; Schmidt, H., Hydrothermal synthesis of nanosize α -Al₂O₃ from seeded aluminum hydroxide. *J Am Ceram Soc***1998**, 81, (10), 2732.
71. Pileni, M. P., Fabrication and properties of nanosized material made by using colloidal assemblies as templates. *Cryst Res Technol***1998**, 33, (7-8), 1155.
72. Blackley, D. C., *Polymer Latices: Science and technology* 2nd ed.; Springer: 1997.
73. Antonietti, M.; Wenz, E.; Bronstein, L.; Seregina, M., Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles. *Adv Mater***1995**, 7, (12), 1000.
74. Esteves, A. C. C.; Monteiro, O. C.; Barros-Timmons, A. M. V.; Boemare, C.; Soares, M. J.; Monteiro, T.; Trindade, T., Optical properties of the synthetic nanocomposites SiO₂/CdS/poly(styrene-co-maleic anhydride) and SiO₂/CdS/poly(styrene-co-maleimide). *J Nanosc Nanotech***2002**, 2, (2), 177.
75. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Monteiro, I.; Trindade, T., Polymer encapsulation of CdE (E = S, Se) quantum dot ensembles via in-situ radical polymerization in miniemulsion. *J Nanosc Nanotech***2005**, 5, (5), 766.

76. Asua, J. M., Miniemulsion polymerization. *Prog Polym Sci***2002**, 27, (7), 1283.
77. Landfester, K.; Bechthold, N.; Tiarks, F.; Antonietti, M., Formulation and stability mechanisms of polymerizable miniemulsions. *Macromolecules***1999**, 32, (16), 5222.

Capítulo 3

*Nanoestructuras
híbridas contendo
ZnE (E=S, Se)*

3.1	Introdução	- 97 -
3.2	Síntese e caracterização de bis-dialquilditiocarbamato e bis-dialquildisselenocarbamato de tris-aminozinco (II)	- 100 -
3.3	Síntese e caracterização de nanoestruturas de ZnS por decomposição térmica de precursores unimoleculares	- 106 -
3.3.1	Propriedades estruturais	- 106 -
3.3.2	Propriedades ópticas	- 114 -
3.3.3	Propriedades morfológicas	- 120 -
3.4	Nanoestruturas de ZnSe por Decomposição Térmica do Precursor Unimolecular [Zn(en) ₃](Et ₂ dsc) ₂	- 124 -
3.5	Conclusão	- 128 -
3.6	Referências	- 129 -

3.1 Introdução

O uso de precursores unimoleculares contendo o metal e o não-metal dos calcogenetos foi inicialmente proposto nomeadamente por Fackler,¹ para a preparação de disselenocarbamatos; Bradley,² para a preparação de alcóxidos metálicos como precursores para óxidos metálicos e O'Brien³⁻⁵ na preparação de filmes finos por MOCVD. Estes compostos que contêm o metal e o calcogeneto na mesma molécula foram investigados posteriormente como fonte de síntese de nanopartículas.⁶⁻⁹ A síntese de vários semicondutores II-VI usando precursores unimoleculares tem sido desenvolvida desde então ao longo da última década. Inicialmente a termólise de $\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ em TOPO conduziu a nanopartículas de elevada qualidade de CdS.⁸ No entanto, o composto análogo do selénio produziu partículas micrométricas de selénio.¹⁰ O uso de compostos de fórmula geral $\text{RCd}(\text{E}_2\text{CNEt}_2)$, em que (R = neopentil, Me; E = S, Se) conduziram à síntese de nanopartículas quase monodispersas de CdS e CdSe.⁹ Os complexos $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$ e $\text{Cu}(\text{Se}_2\text{CNEt}_2)$ foram utilizados para preparar nanopartículas de PbS e CuSe respectivamente.^{11, 12} Revaprasadu *et al.*¹³ descreveram o uso do precursor unimolecular $[\text{EtZn}(\text{E}_2\text{CNEt}_2)]_2$ em TOPO para preparar nanopartículas cristalinas de ZnE. O uso de complexos de disselenocarbamato de cádmio/zinco que contêm grupos alquílicos assimétricos provaram ser precursores unimoleculares indicado na síntese de nanopartículas de CdSe elevada qualidade. Estes precursores não são sensíveis ao ar, são estáveis por um período de meses, fáceis de sintetizar, e sobretudo decompõem mais facilmente para obter elevados rendimentos de nanopartículas de qualidade. As investigações

precedentes mostraram que mudanças subtis nos substituintes ligados ao nitrogénio de um disseleno-/ditiocarbamato podem influenciar marcadamente a decomposição térmica dos complexos metálicos utilizados na preparação de calcogenetos.¹⁴ Foram sintetizadas nanopartículas de CdS e CdSe passivadas com TOPO utilizando os precursores $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNMeHx})_2]$ e $[\text{Cd}(\text{Se}_2\text{CNMeHx})_2]$, a 250°C.^{15, 16} As nanopartículas preparadas apresentavam um desvio para energias mais elevadas do hiato óptico em relação ao material macrocristalino. Num estudo efectuado do efeito da temperatura no crescimento das nanopartículas, por Malik *et al.*,¹⁶ mostrou-se que o crescimento da partícula é linear com o tempo de reacção. Esta tendência foi descrita previamente na síntese de nanopartículas de CdSe por Banin *et al.*¹⁷ que explicaram o fenómeno com base na química coloidal clássica. Este grupo sintetizou nanopartículas de CdSe pelo método de Peng e mais tarde revestiram-nas com CdS utilizando como precursores $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ e sulfureto de bis(trimetilsilil) $(\text{TMS})_2\text{S}$. A síntese de sulfuretos metálicos nanocristalinos usando precursores unimoleculares tem sido realizada principalmente através da termólise de ditiocarbamatos metálicos mas, mais recentemente, surgiram sínteses envolvendo xantatos metálicos.^{18, 19} De entre estes compostos, os ditiocarbamatos metálicos de fórmula molecular geral $[\text{M}^{n+}(\text{S}_2\text{CNRR}')_n]$, têm sido muito utilizados talvez por serem facilmente sintetizados pela inserção de CS_2 em aminas secundárias, na presença do respectivo hidróxido metálico. Outra vantagem consiste no fácil manuseamento destes compostos numa variedade de métodos liotérmicos para a produção de nanocristais. Outro aspecto relevante no uso de precursores unimoleculares, apesar de menos investigado, é a selectividade no crescimento do cristal ou a formação de uma fase metaestável que, por vezes, não é possível atingir com técnicas de síntese convencionais.^{20, 21} O método dos precursores unimoleculares tem diversas qualidades na síntese de materiais semicondutores. Nomeadamente, apresenta as vantagens de contribuir para a simplificação do sistema reaccional, especialmente no que diz respeito às condições exigidas para manuseamento de precursores por vezes tóxicos ou pirofóricos. Outro benefício importante para este método é uma selectividade do crescimento cristalino invulgar levando à formação de fases meta-estáveis, por vezes não obtidas por métodos de síntese convencionais.^{18, 20-22}

O sulfureto de zinco é um semicondutor com um hiato óptico largo ($E_g=3.68$ eV e $E_g=3.80$ eV para a fase cúbica e hexagonal, respectivamente), uma elevada energia de ligação do excitão (49 meV) e um raio de Bohr pequeno (2.5 nm). Este material inorgânico tem uma importância significativa nomeadamente na aplicação em dispositivos de optoelectrónica e fósforos. O sulfureto de zinco cristaliza em duas fases distintas, com diferentes sequências de empacotamento: uma é a fase cúbica (estrutura blenda de zinco = *c-ZnS*); e a outra é a fase

hexagonal (estrutura da *wurtzite* = *h-ZnS*) (Figura 3.1). A síntese de nanocristais de ZnS com tamanho controlado e fase cristalina definida fornece alternativas no ajuste das propriedades físicas e químicas deste semiconductor, mas também é essencial na construção de futuros nanodispositivos usando a aproximação “*bottom-up*”. À pressão normal e temperatura ambiente, o *c-ZnS* é mais estável mas transforma-se em *h-ZnS* a temperaturas superiores a 1023°C. Sendo assim a elevada temperatura de síntese pode constituir um obstáculo na obtenção de *h-ZnS* nanocristalino.²² Até agora existem apenas alguns exemplos onde foram sintetizados nanocristais de ZnS de fase hexagonal pura,^{18, 23-25} através de reacções solvotérmicas especiais, métodos coloidais ou pela decomposição de precursores unimoleculares a temperaturas relativamente baixas.^{23, 24}

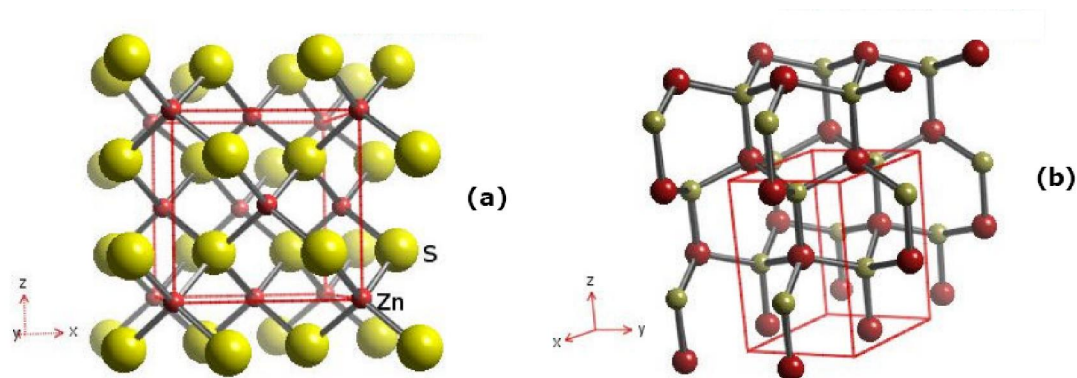


Figura 3.1 – Estruturas cristalinas de ZnS (a) blenda de zinco e (b) *wurtzite*

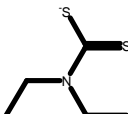
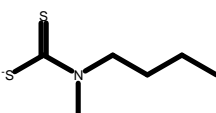
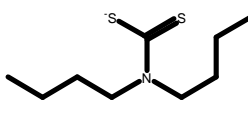
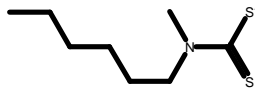
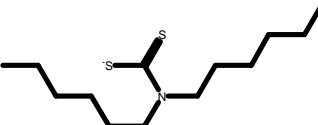

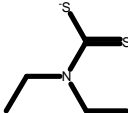
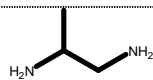
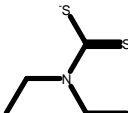
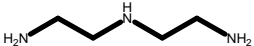
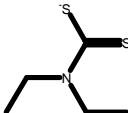
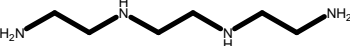
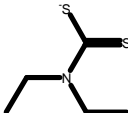
Neste capítulo será demonstrado que complexos de zinco (II) contendo ditiocarbamatos como contra-íons e aminas como ligandos, poderão constituir uma fonte alternativa para a síntese de ZnS nanocristalino. Sugere-se a possibilidade de uma nova abordagem na síntese de sulfuretos metálicos nanocristalinos em que se explore a química de coordenação dos compostos precursores respectivos. Ao mesmo tempo, compreender o mecanismo que permite alterar a morfologia e a fase de um material, alterando os ligandos de um precursor é ao mesmo tempo estimulante e exigente no mundo da nanoquímica. Este capítulo está dividido em duas partes principais, na primeira será relatada a síntese e caracterização dos precursores unimoleculares utilizados. Na segunda parte será descrita a síntese de NPs de ZnS por decomposição térmica dos precursores e efeito dos parâmetros experimentais de síntese nas propriedades finais das NPs. A título exemplificativo, este método foi igualmente explorado na síntese de ZnSe a partir do precursor $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Et}_2\text{dsc}]_2$.

3.2 Síntese e caracterização de bis-dialquilditiocarbamato e bis-dialquildisselenocarbamato de tris-aminozinco (II)

Os complexos de metais de transição com ligandos ditiocarbamato é de grande interesse devido às suas características estruturais e aplicações diversificadas. Foram sintetizados precursores unimoleculares, estáveis ao ar, compostos por um complexo catiónico de zinco(II) e amina, do tipo $[Zn(amina)_x]^{2+}$ e tendo como contra-íão dialquilditiocarbamato (dtc⁻). Para tal, foi adicionado um excesso de amina a uma solução de etanol contendo o respectivo complexo de ditiocarbamato de zinco, previamente preparado. Tanto a amina como o anião de ditiocarbamato foram variados sistematicamente de modo a obter uma variedade de complexos de fórmula geral $[Zn(amina)_x][dte]_2$. Na Tabela 3.1 encontra-se uma lista das aminas e iões ditiocarbamatos utilizados na síntese dos complexos de bis-dialquilditiocarbamatos de tris-aminozinco (II). Foram sintetizados e caracterizados os complexos $[Zn(en)_3][Et_2dte]_2$, $[Zn(dap)_3][Et_2dte]_2$ e, pela primeira vez, foram obtidos e caracterizados os compostos $[Zn(deta)_2][Et_2dte]_2$, $[Zn(en)_3][Bu_2dte]_2$ e $[Zn(en)_3][MeHxdte]_2$, em que Me = CH₃, Et = CH₂CH₃, Bu = *n*-(CH₂)₃CH₃, Hx = *n*-(CH₂)₅CH₃, en = etilenodiamina, dap = 1,2-diaminopropano e deta = dietiltriamina.

Procedeu-se também à síntese do primeiro bis-dialquildisselenocarbamato de tris-aminozinco (II), o composto $[Zn(en)_3][Et_2dse]_2$. O procedimento usado foi em tudo idêntico ao seguido na preparação dos bis-dialquilditiocarbamatos de tris-aminozinco (II). Na síntese destes compostos utilizou-se o Zn(Et₂dse)₂ como reagente de partida. A preparação deste reagente de partida exige condições laboratoriais específicas pelo que a quantidade de composto disponível limitou o número de sínteses a realizar. Estes compostos são muito mais instáveis que os equivalentes ditiocarbamatos. Durante a síntese não houve formação de precipitado imediato e, se deixados durante muito tempo em solução, formava-se Se metálico. Neste trabalho pretendeu-se demonstrar ser possível, para o ZnSe, realizar um tipo de química semelhante à utilizada na formação do ZnS.

Tabela 3.1 – Aminas e íons ditiocarbamato utilizados na síntese dos complexos bis-dialquilditiocarbamatos de tris-aminozínco (II).

$[Zn(amina)_x]dtc_2$	
Amina	 Et ₂ dte
	 MeBudte
	 Bu ₂ dte
	 MeHxdte
	 Hx ₂ dte
	Ditiocarbamato
 Etilenodiamina (en)	 Et ₂ dte
 1,2 – diaminopropano (dap)	 Et ₂ dte
 Dietilenotriamina (deta)	 Et ₂ dte
 Trietilenotetramina (teta)	 Et ₂ dte

A estrutura do complexo $[Zn(en)_3](Et_2dte)_2$ foi publicada por Klevtsova *et al.*²⁶. Apesar das diversas tentativas não foi possível obter cristais dos outros complexos sintetizados neste trabalho. No entanto, os precursores sintetizados foram caracterizados pelas espectroscopias de infravermelho, Raman, ¹H RMN e por análise elementar. Os valores obtidos por análise elementar estão em concordância com a fórmula proposta para todos os precursores, ocorrendo desvios para $[Zn(teta)][Et_2dte]_2$, $[Zn(en)_3][MeBudte]_2$ e $[Zn(en)_3][Hx_2dte]_2$, sendo assim, estes complexos não foram utilizados posteriormente. No caso dos complexos

contendo o ião dietildisselenocarbamato, foram feitas várias tentativas com vista à preparação dos compostos $[\text{Zn}(\text{dap})_3][\text{Et}_2\text{dsc}]_2$ e $[\text{Zn}(\text{deta})_2][\text{Et}_2\text{dsc}]_2$. Não foi possível, no entanto, isolar nenhum produto resultante da coordenação destas aminas ao disselenocarbamato de zinco (II). Alguns valores de análise elementar encontram-se um pouco afastados dos valores teóricos (Tabela 3.2). Este facto poderá dever-se à pureza dos precursores uma vez que não foi possível a sua recristalização.

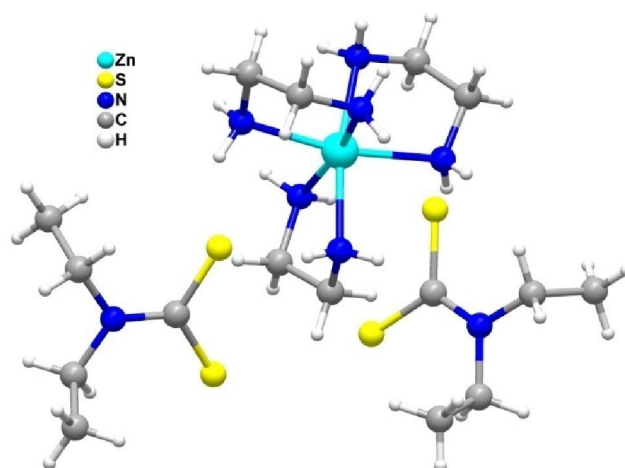


Figura 3.2 – Estrutura cristalina do complexo $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$.²⁶

No IV uma banda forte entre $1570\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo de vibração (C-N). Os resultados demonstram que com o aumento da cadeia do ditiocarbamato existe um ligeiro desvio para números de onda mais elevados. Sendo assim o número de onda para o modo de vibração (C-N) varia do seguinte modo: $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Et}_2\text{dtc}]_2 < [\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Bu}_2\text{dtc}]_2 < [\text{Zn}(\text{en})_3][\text{MeHxdtc}]_2$, mantendo sempre a mesma amina. Quando se varia a amina também existe um desvio sistemático do número de onda para valores mais elevados: $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Et}_2\text{dtc}]_2 < [\text{Zn}(\text{dap})_3][\text{Et}_2\text{dtc}]_2 < [\text{Zn}(\text{deta})_2][\text{Et}_2\text{dtc}]_2$. Comparando com o ligando livre (1469 cm^{-1}), este desvio para maiores números de onda indica um comportamento bidentado dos ligandos ditiocarbamatos.²⁷ No espectro de IV destes compostos observa-se também uma banda forte entre $984\text{-}1006\text{ cm}^{-1}$. Esta banda é atribuída ao modo de vibração (C-S), denotando também que o ligando ditiocarbamato é bidentato nestes complexos.²⁷

Tabela 3.2: Dados analíticos e vibracionais dos precursores.^{a,b}

Precursor	Análise Elementar			Dados Vibracionais (cm ⁻¹)		
	C	N	H	ν (N-H)	ν (C-N)	ν (C-S)
[Zn(en)₃][Et₂dtc]₂	34.71 (35.44)	20.71 (20.67)	7.17 (8.18)	3230 m	1571 f	999 mf
				3288 m		
				<i>3123 s</i>		
[Zn(dap)₃][Et₂dtc]₂	39.03 (39.06)	19.07 (19.18)	8.90 (8.62)	3252 mf	1577 f	1002 mf
				3129 m		
				<i>3251 f</i>		
[Zn(deta)₂][Et₂dtc]₂	37.88 (37.67)	19.38 (16.47)	7.75 (7.90)	3124 f	1583 m	984 f
				3188 f		
				3244 f		
				<i>3126 f</i>		
				<i>3189 f</i>		
				<i>3255 f</i>		
[Zn(en)₃][Bu₂dtc]₂	42.99 (44.05)	16.49 (17.12)	8.90 (9.24)	3148 fr	1573 m	1006 f
				3269 fr		
[Zn(en)₃][MeHxdtc]₂	39.81 (42.42)	16.16 (14.84)	8.08 (8.54)	3127 m	1577 f	993 mf
				3276 f		
				<i>3135 m</i>		
				<i>3264 f</i>		
[Zn(en)₃][Et₂dsc]₂	23.86 (26.23)	12.14 (15.30)	5.62 (6.06)	3133 fr	1573 mf	991 f
				3230 fr		

^a As frequências de Raman encontram-se em itálico.

^b mf: muito forte; f: forte; m: médio; fr: fraco; mfr: muito fraco

Nos espectros de ¹H RMN dos complexos de ligandos mistos os desvios químicos dos prótons associados ao ditiocarbamato (a vermelho) encontram-se desviados relativamente ao complexo de ditiocarbamato simples: um tripleto a $\delta=1.33$ ppm e um quadrupletto a $\delta=3.87$ ppm correspondendo aos grupos metilo e ao grupo metilileno, respectivamente. Cada complexo de ligando misto apresenta os desvios químicos típicos do ligando amina adicionado. No caso do complexo contendo o ligando etilenodiamina, o espectro de próton apenas apresenta um singletto, para este ligando, a $\delta=2.89$ ppm, correspondente ao grupo etileno. Os prótons pertencentes ao grupo amina, por vezes são de difícil visualização uma vez que estes se encontram em constante transformação -NH₂ \rightleftharpoons -NH₃⁺. Aliás apenas para o ligando 1,2-dap foi possível visualizar, no espectro, dois dupletos a 2.87 e 2.83 ppm correspondentes aos prótons do grupo amina. Na Tabela 3.3, a verde, estão apresentados os desvios químicos dos prótons associados ao disselenocarbamato de zinco (II).

Tabela 3.3 - Dados de espectroscopia de RMN ¹H dos precursores.

Precursor	/ppm (atribuição, intensidade, multiplicidade) (CDCl ₃ +TMS)
Zn[Et₂dtc]₂	-CH ₂ CH ₃ , 8H, q, δ=3.87 -CH ₂ CH ₃ , 12H, t, δ=1.33
[Zn(en)₃][Et₂dtc]₂	-CH ₂ CH ₃ , 8H, q, δ=3.94 -CH ₂ CH ₃ , 12H, t, δ=1.28 -NH ₂ CH ₂ -, 12H, s, δ=2.89
[Zn(dap)₃][Et₂dtc]₂	-CH ₂ CH ₃ , 8H, q, δ=3.94 -CH ₂ CH ₃ , 12H, t, δ=1.28 -CH-, m, δ=3.03 NH ₂ -CH-, d, δ=2.87 NH ₂ -CH ₂ -, d, δ=2.83 NH ₂ -CH ₂ -CH-, q, δ=2.57 -CH-CH ₃ , d, δ=1.12
[Zn(deta)₂][Et₂dtc]₂	-CH ₂ CH ₃ , 8H, q, δ=3.99 -CH ₂ CH ₃ , 12H, t, δ=1.26 NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, 8H, t, δ=2.85 NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -, 8H, t, δ=3.01
[Zn(en)₃][MeHxdtc]₂	-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃ , 8H, t, δ=3.90 -(CH ₂) ₅ CH ₃ , 12H, t, δ=0.88 -(CH ₂) ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ , 8H, s, δ=1.25 -CH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ , 8H, m, δ=1.71 -NH ₂ CH ₂ -, 12H, s, δ=2.89 -CH ₃ , 6H, s, δ=3.43
[Zn(en)₃][Bu₂dtc]₂	-CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ , 8H, t, δ=3.82 -(CH ₂) ₃ CH ₃ , 12H, t, δ=0.94 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ , 8H, m, δ=1.34 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ , 8H, m, δ=1.73 -NH ₂ CH ₂ -, 12H, s, δ=2.87
Zn(Et₂dsc)₂	-CH ₂ CH ₃ , 8H, q, δ=3.89 -CH ₂ CH ₃ , 12H, t, δ=1.37
[Zn(en)₃][Et₂dsc]₂	-CH ₂ CH ₃ , 8H, q, δ=3.97 -CH ₂ CH ₃ , 12H, t, δ=1.35 -NH ₂ CH ₂ -, 12H, s, δ=2.83

De modo a compreender o processo de decomposição térmica destes complexos foram primeiramente efectuadas análises termogravimétricas (Figura 3.3). Os complexos com diferentes aminas decompõem em dois passos. Por exemplo, a decomposição do complexo $[Zn(dap)_3](Et_2dtc)_2$ vai desde a temperatura ambiente até aos 400°C, formando ZnS puro como produto final (perda de massa total: 81.6%; calculada: 83.5%). A primeira perda de massa (~38%) ocorre na zona dos 180°C e poderá ser atribuído à libertação das moléculas da amina (perda de massa calculada: 38.7%). Entre 180-300°C a perda de massa total é de 43% e corresponde à formação de ZnS (valor calculado 45.5%). A perda de massa da segunda etapa tem um valor um pouco abaixo do previsto. Este facto pode estar relacionado com a presença de carbono residual no composto final. Sendo assim é possível concluir que aparentemente todos os compostos que têm como contra-íão o dialquilditiocarbamato decompõem em ZnS, sob fluxo de N_2 , tal como se vê na Figura 3.3.

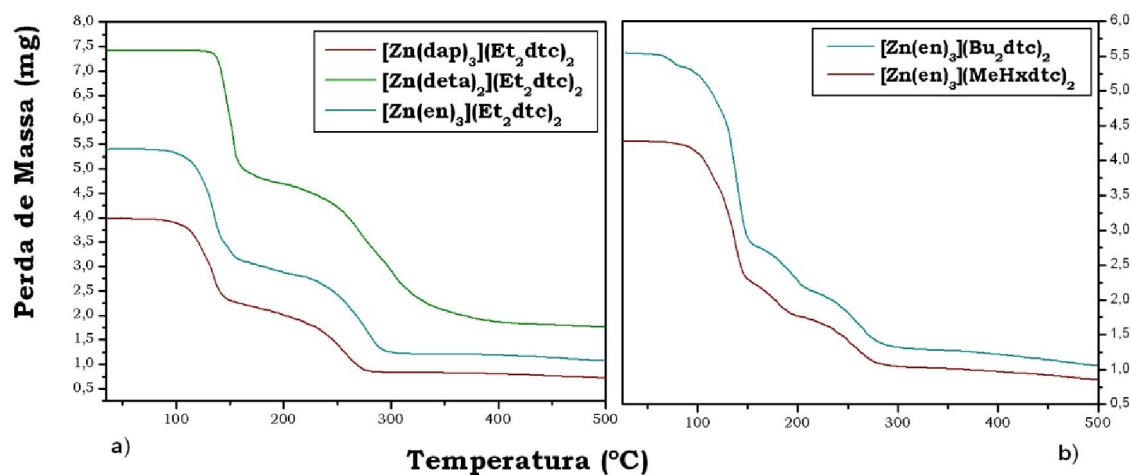


Figura 3.3- Análise termogravimétrica (TGA), sob fluxo de N_2 , de precursores de $[Zn(amina)_x](dtc)_2$: a) Varia o tipo de amina; b) Varia o tipo de ditiocarbamato.

Para os complexos com ligandos ditiocarbamato de cadeia alquílica maior, o segundo passo ocorre em duas fases (Figura 3.3). Apesar de ligeiras diferenças, todos os complexos com fórmula $[Zn(amina)_x](dtc)_2$ parecem ter um comportamento térmico semelhante formando ZnS. Não foram efectuados estudos termogravimétricos no precursor contendo Se uma vez que não existiam condições no laboratório para efectuar este tipo de análise térmica nestes compostos.

3.3 Síntese e caracterização de nanoestruturas de ZnS por decomposição térmica de precursores unimoleculares

O estudo de cristalites de tamanho nanométrico proporciona uma oportunidade de observar a evolução das propriedades do material com a estrutura cristalina, tamanho e morfologia.^{28, 29} O modo como se desenvolve um método controlado de síntese é sempre um objetivo importante a ter em mente. As aminas, nomeadamente a etilenodiamina, têm sido investigadas como solventes na síntese e também como molde na síntese controlada de nanobastonetes³⁰⁻³² e nanoplaquetas^{20, 21, 33} semicondutoras. Neste subcapítulo procurou-se estudar o efeito da alteração dos parâmetros experimentais das decomposições térmicas dos precursores unimoleculares nas propriedades finais das nanopartículas deles resultantes.

Para sintetizar nanoestruturas de ZnS, foi necessário investigar a termólise dos diversos precursores em solventes de ponto de ebulição elevado. Esta técnica foi descrita anteriormente para a síntese de sulfuretos metálicos resultantes de ditiocarbamatos metálicos simples.^{6, 8, 9} As NPs obtidas por estes processos dispersam facilmente numa variedade de solventes orgânicos devido à presença de moléculas orgânicas coordenadas à superfície. Esta capa orgânica previne a aglomeração dos nanocristais e confere uma boa estabilidade coloidal às nanodispersões de ZnS. Estas nanopartículas foram caracterizadas por diversas técnicas, nomeadamente difracção de raios-X de pós, espectroscopias de UV/vis e infravermelho e para os aspectos morfológicos, por TEM.

3.3.1 Propriedades estruturais

O semicondutor ZnS cristaliza em duas fases distintas: estrutura cúbica (*c*-ZnS: esfalerite ou blenda de zinco) ou com uma estrutura hexagonal (*h*-ZnS: *wurtzite*). Ambas as estruturas baseiam-se em redes derivadas de um empacotamento compacto de aniões com metade dos interstícios tetraédricos ocupados, sendo portanto a geometria de coordenação dos iões tetraédrica.

De modo a estudar o efeito do solvente na síntese das nanoestruturas de ZnS (Figura 3.4), foi efectuado um estudo comparativo das fases sólidas obtidas mantendo sempre o mesmo precursor, neste caso o $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Et}_2\text{dtc}]_2$, e variando misturas de solventes, nomeadamente: TOPO/TOP, TOA/OA e OL/TOP. Os pós obtidos foram identificados por

difracção de raios-X de pós (DRX). Como se poderá ver pela figura os picos afilados a ângulos mais baixos ($< 25^\circ$) podem ser atribuídos aos solventes utilizados, sendo que os restantes picos de difracção poderão ser atribuídos ao ZnS nanocristalino. Para o caso da TOA não foi possível traçar o difractograma uma vez que se trata de um líquido à temperatura ambiente, mas por comparação dos outros difractogramas, tanto dos solventes como das nanoestruturas, julga-se derivar deste composto quando coordenado às nanoestruturas. Os restantes picos de difracção são atribuídos ao ZnS. Estes resultados demonstraram que, à temperatura de 150°C , tanto a mistura TOPO/TOP como a mistura TOA/OA originam a fase cúbica do ZnS, enquanto a mistura OL/TOP favorece a formação da fase hexagonal do ZnS. Apesar de não existir uma explicação para a formação de fases diferentes com solventes diferentes, uma vez que durante a decomposição existem muitas reacções intermediárias competitivas, é possível estabelecer uma relação do tipo de solvente utilizado com a formação de determinada fase. Assim sendo, tanto o TOPO como a TOA têm três cadeias alquílicas longas, enquanto a OL tem apenas uma cadeia alquílica longa. É possível que as moléculas de solvente sirvam como moldes moleculares dentro das quais ocorre o crescimento das nanopartículas. Devido à redução do volume molecular na molécula de OL, a densidade de empacotamento à superfície do núcleo inicialmente formado é maior neste caso do que nas nanopartículas passivadas com TOPO ou TOA. Isto origina uma curvatura reduzida à superfície da cristalite e, conseqüentemente, um crescimento anisotrópico nas nanopartículas passivadas com OL. Esta explicação estaria de acordo com resultados observados por outros autores (ver Figura 1.16). Sendo assim, dependendo do tipo e natureza do surfactante, assim se poderão preparar nanopartículas de ZnS com morfologias e fases cristalinas diferentes, utilizando o método agora descrito.

Outra particularidade relevante é a intensidade relativa do pico de difracção a $2\theta = 28^\circ$ em relação aos picos a $2\theta = 27^\circ$ e 31° . Esta maior intensidade no pico de difracção (002) ($2\theta = 28^\circ$) indica uma orientação preferencial ao longo do eixo- c , para a estrutura hexagonal do ZnS.

De modo a investigar a influência do precursor unimolecular nas propriedades finais das nanoestruturas de ZnS, foi efectuado um estudo comparativo das fases sólidas obtidas usando precursores do tipo $[\text{Zn}(\text{amina})_x][\text{dte}]_2$. Para tal, foram efectuadas decomposições térmicas para que se estudasse a influência do tipo de amina existente no composto. Os pós obtidos foram identificados por difracção de raios-X de pós (DRX). A decomposição térmica dos diversos precursores unimoleculares, a 150°C e em OL/TOP, dá origem a sulfureto de

zinco nanocristalino de fase *wurtzite* (Figura 3.5). Em todos os difractogramas registrados aparece um pico a cerca de $2\theta = 21^\circ$ correspondente à presença de oleilamina.

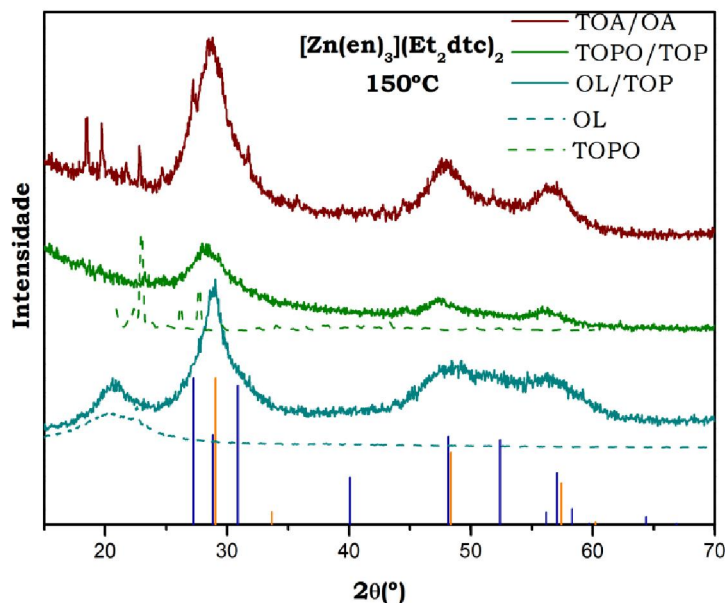


Figura 3.4 – Difractogramas de raios-X de pós de nanoestruturas de ZnS obtidas em diferentes solventes. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica (laranja) e hexagonal (azul) do ZnS, ficha ICDDPDF n°01-079-0043 e n°01-080-0007, respectivamente.

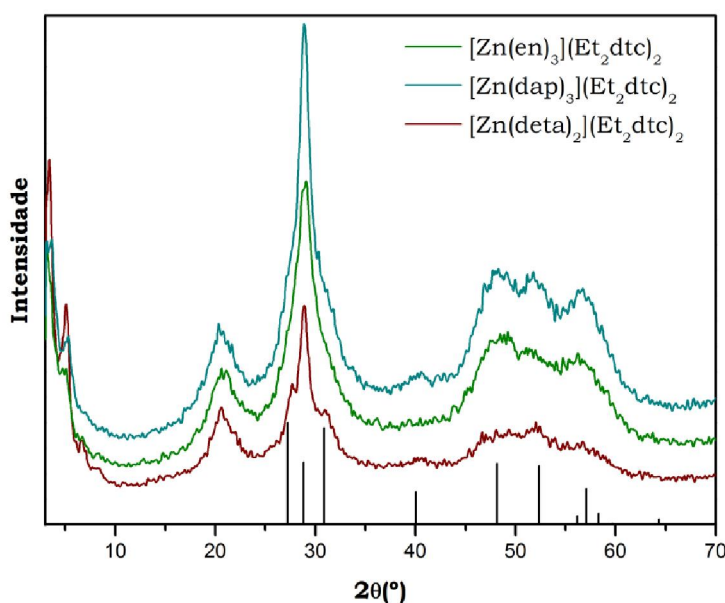


Figura 3.5 – Difractogramas de raios-X de pós do produto de decomposição de vários precursores do tipo $[Zn(\text{amina})_x][Et_2dtc)_2]$. As barras verticais representam as difracções associadas à fase hexagonal do ZnS (ficha ICDDPDF n°01-080-0007).

Recentemente foram descritas nanoestruturas híbridas em camadas, compostas por ZnS e aminas.^{20, 21, 25, 34, 35} Os difractogramas obtidos a esta temperatura assemelham-se aos publicados na literatura relacionados com nanoplaquetas de ZnS intercalados com aminas.^{20, 21} Basicamente estas nanoestruturas têm um crescimento segundo a teoria do molde molecular.³⁶ Com esta teoria, o molde serve como suporte dentro do qual um material diferente é gerado *in situ* e organizado numa nanoestrutura com uma morfologia complementar a este. A síntese de semicondutores II-VI utilizando a etilenodiamina como solvente originou nanobastonetes de calcogenetos de cádmio.³⁷⁻³⁹ Foi então proposto um mecanismo tipo molde molecular com solventes de coordenação (SCMT do inglês *solvent coordination molecular template*). No mecanismo SCMT, a etilenodiamina serve como um molde molecular, que é primeiro incorporado na rede inorgânica e depois se liberta originando nanocristalites com determinada morfologia (Figura 3.6). Segundo este grupo de investigação, durante a síntese dos nanobastonetes de CdS através deste mecanismo, a etilenodiamina teve um papel importante na nucleação e crescimento do sólido. Foram realizados trabalhos semelhantes onde se sintetizaram nanobastonetes de CdS através de uma reacção solvotérmica, na presença de uma amina e envolvendo a reacção de Cd metálico com enxofre a 120-190°C.^{21, 37} Este grupo testou várias aminas como solventes, nomeadamente etilenodiamina, 1,6-diaminohexano, piridina e dietilamina, e verificaram que apenas com a utilização de uma amina bidentada foi possível sintetizar CdS com uma morfologia orientada segundo um determinado eixo. É considerado que a molécula de solvente funciona como um ligando bidentado, formando complexos estáveis com o Cd²⁺. Neste processo o complexo contendo os ligandos bidentados serve como molde molecular, controlando o crescimento do CdS. No nosso caso, estes complexos [Zn(amina)_x]²⁺ já se encontram formados.

A amina complexada ao ião metálico tem um papel importante no controlo da nucleação e crescimento das nanoplaquetas de ZnS. A estabilidade dos complexos de [Zn(amina)_x]²⁺ tem tendência a diminuir com o aumento da temperatura de reacção. A uma temperatura, que depende da amina mas que será abaixo dos 150°C, os ligandos coordenados são gradualmente dispersos, formando-se as nanoplaquetas de ZnS(amina). Ampliando a zona a baixos ângulos do difractograma de raios-X da Figura 3.5, encontram-se dois picos (Figura 3.7). Outros autores associaram o primeiro pico de difracção às distâncias interlamelares de um híbrido formado por nanoplaquetas de ZnS com octilamina intercalada.⁴⁰ Admitindo uma situação análoga, calcularam-se as distâncias interlamelares das nanoestruturas de ZnS aqui preparadas, utilizando a lei de Bragg (Tabela 3.4):

$$n = 2d \sin\theta$$

Equação 3.1

A variável d é a distância entre camadas atômicas num cristal, e a variável λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente (1.5405 Å); n é um número inteiro ($n=1$), para a primeira ordem de difracção.

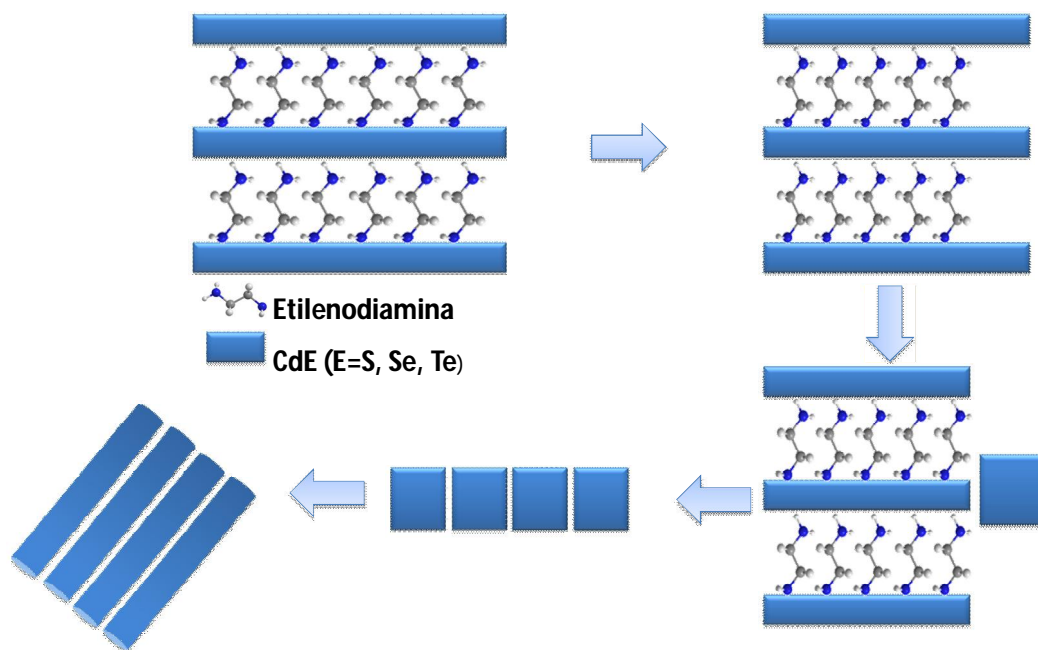


Figura 3.6 – Representação esquemática do mecanismo de SCMT.³⁶

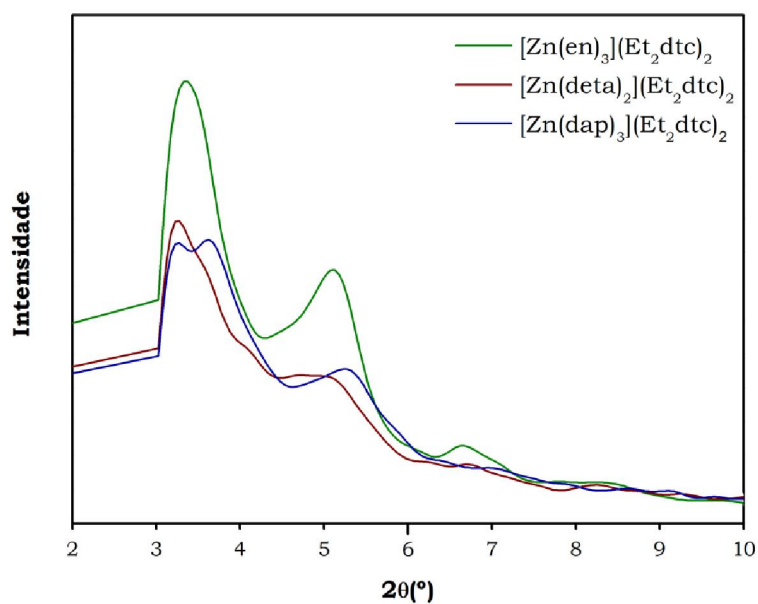


Figura 3.7 – Difratogramas de raios-X de pó, a baixos ângulos, das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição de vários precursores do tipo $[\text{Zn}(\text{amina})_x][\text{Et}_2\text{dtc})_2$

Sugerem-se duas hipóteses para a composição química do espaço interlamelar: a primeira (**Hipótese A**) poderia ser formada por apenas moléculas de oleilamina coordenadas à superfície das nanoplaquetas de ZnS, ou seja, no espaço interlamelar teríamos duas moléculas de oleilamina. Como a molécula da oleilamina tem uma ligação dupla, existe uma flexão aproximadamente ao centro. Neste caso a distância interlamelar seria independente do precursor inicialmente utilizado, uma vez que a oleilamina é utilizada em todas as decomposições térmicas do mesmo modo. A segunda hipótese (**Hipótese B**) seria que a estrutura ZnS(amina) se mantém organizada com a ajuda de uma molécula de oleilamina, teríamos, entre cada placa de ZnS, duas moléculas de amina e uma de oleilamina. Por exemplo para a decomposição do precursor unimolecular $[Zn(en)_3](Et_2dte)_2$ teríamos uma espécie de sanduíche de **ZnS – en – OL – en – ZnS**. Neste caso, a distância interlamelar seria diferente consoante o precursor utilizado uma vez que as aminas têm dimensões diferentes. Foi calculado o espaço que ocupariam estas três moléculas, assim como o espaço que ocupariam duas moléculas de oleilamina e o resultado comparado com a distância interlamelar calculada utilizando o difractograma de raios-X de pó (Tabela 3.4). Se forem considerados as distâncias mais próximas às distâncias interlamelares tal como calculadas pela lei de Bragg, seria plausível a **hipótese A**. No entanto, como já foi referido, nesta hipótese a composição do precursor inicial não influencia a distância interlamelar. Pelas distâncias calculadas pela lei de Bragg e pelos difractogramas de raios-X de pó, foi verificado que, de facto, existem diferenças nas distâncias interplanares com o precursor unimolecular inicialmente utilizados para a síntese das nanoplaquetas híbridas de ZnS.

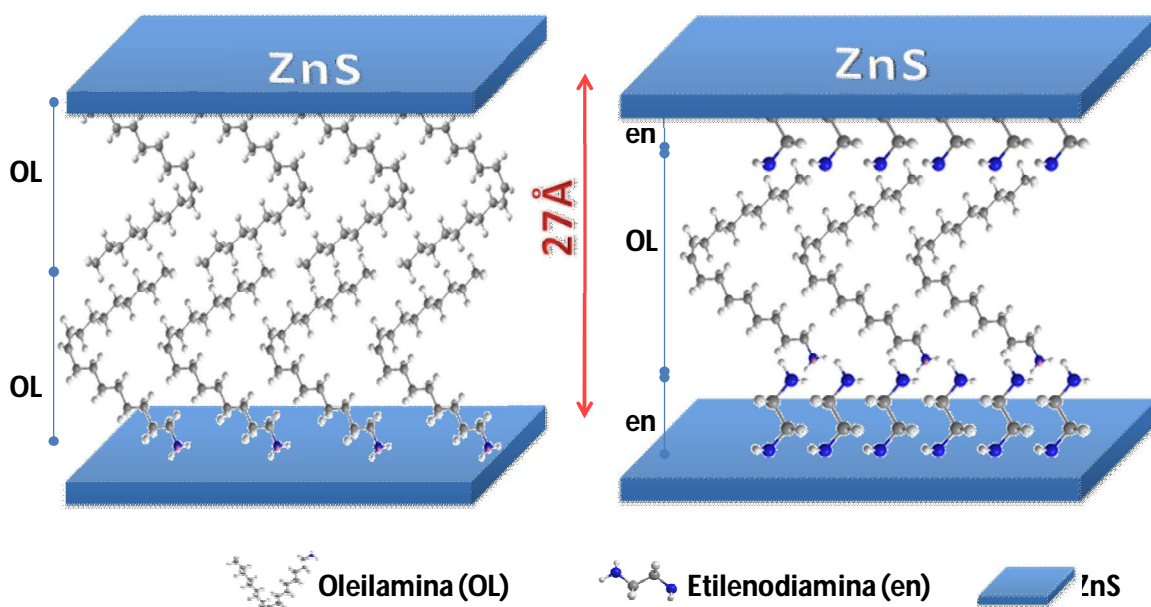


Figura 3.8 – Representação esquemática das nanoplaquetas híbridas de ZnS e aminas.

Tabela 3.4 – Distâncias interlamelares das nanoplaquetas.

Precursor	Distância interlamelar (Å)		
	Calculada pela DRX	Estimada pela hipótese A	Estimada pela hipótese B
$[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Et}_2\text{dtc}]_2$	27.16		24.43
$[\text{Zn}(\text{dap})_3][\text{Et}_2\text{dtc}]_2$	27.16	27.49	24.44
$[\text{Zn}(\text{deta})_2][\text{Et}_2\text{dtc}]_2$	26.35		30.88

Para verificar o comportamento térmico e, possivelmente descobrir a composição química dos espaços interlamelares destes nano-híbridos, recorreu-se ao registo de curvas termogravimétricas (Figura 3.9). A curva termogravimétrica das nanoestruturas obtidas pela decomposição do precursor $[\text{Zn}(\text{deta})_2](\text{Et}_2\text{dtc})_2$, em OL e a 150°C, apresenta um único passo com uma perda de massa de 51.5%. Admitindo que a estrutura intermediária seria ZnS(amina), neste caso, ZnS(deta), a perda de massa calculada deveria ser 51.3%, dando mais força à **hipótese B**

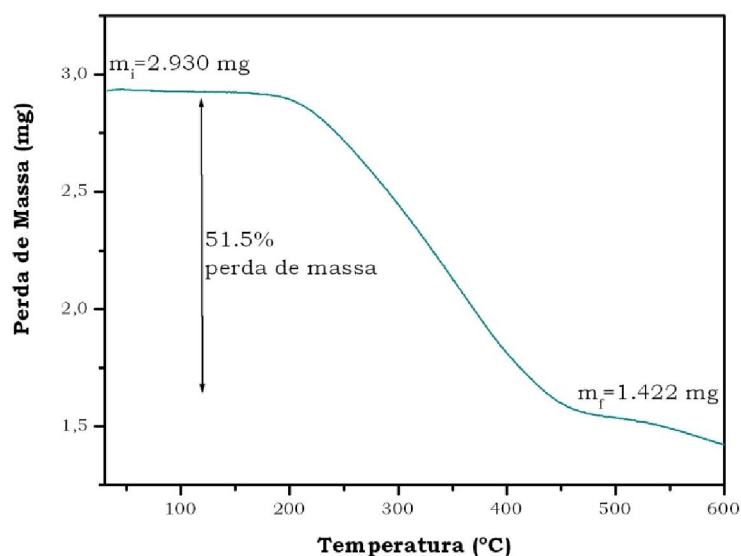


Figura 3.9 - Análise termogravimétrica (TGA), sob fluxo de N_2 , das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição do precursor $[\text{Zn}(\text{deta})_2](\text{Et}_2\text{dtc})_2$

A presença deste tipo de nanoestruturas híbridas parece evidente quando se combinam os DRX em função da temperatura com as curvas termogravimétricas (Figura 3.3). Por exemplo, para o precursor $[\text{Zn}(\text{deta})_2](\text{Et}_2\text{dtc})_2$, os difractogramas em função da temperatura mostram o desaparecimento dos picos de difracção a baixos ângulos, $2\theta=5^\circ$, com

o aumento da temperatura (Figura 3.10). Como esperado, verifica-se a temperaturas mais elevadas desaparecimento do pico de difracção a $2\theta = 21^\circ$ correspondente à oleilamina. Estes difractogramas sustentam a hipótese de que este material é uma estrutura híbrida formada por placas de h-ZnS intercaladas com a amina, formadas directamente a partir do precursor utilizado na síntese. Ao aumentar a temperatura do sólido, ocorre a libertação de moléculas de amina e a estrutura cristalina do ZnS reorganiza-se formando a fase cúbica como a fase cristalina principal. Analisando em mais detalhe o difractograma da Figura 3.10, verifica-se o aumento da largura dos picos de difracção correspondentes ao h-ZnS . Esta ocorrência poderá estar relacionada com o efeito do tamanho das partículas durante o colapso da mesoestrutura intermediária e formação de NPs de c-ZnS .

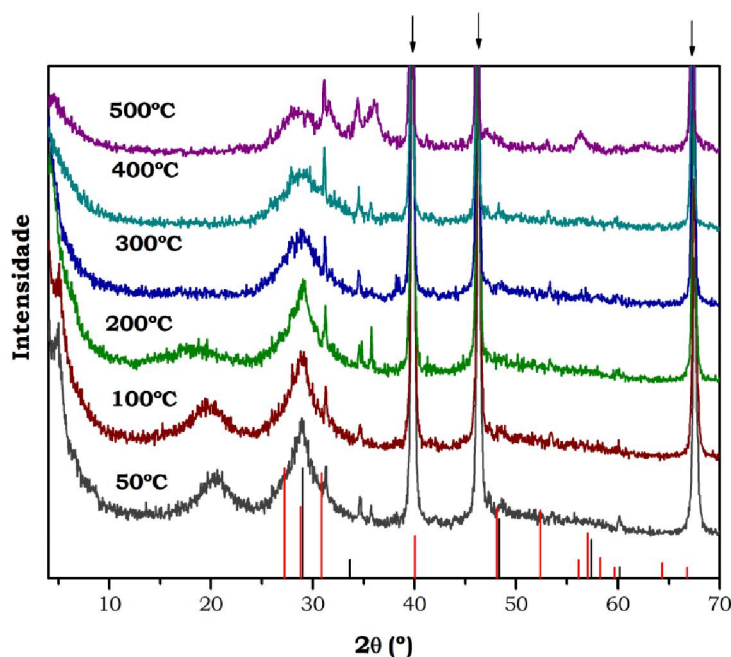


Figura 3.10 – Difractogramas de raios-X de pós em função da temperatura, das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição do precursor $[\text{Zn}(\text{deta})_2](\text{Et}_2\text{dtc})_2$ a 150°C . As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica (preto) e hexagonal (vermelho) do ZnS, ficha ICDDPDF n°01-079-0043 e n°01-080-0007, respectivamente. As setas indicam picos do porta-amostra de Pt.

Uma outra evidência adicional para este comportamento foi obtida por espectroscopia de IV em função da temperatura (Figura 3.11). Nestes espectros as bandas correspondentes à amina, entre $950\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ e $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, não são observadas no espectro registado a 500°C , ocorrendo alterações e diminuição da sua intensidade logo a partir do espectro a 300°C . Este facto está de acordo com a hipótese colocada acima do desprendimento das moléculas de amina e o consequente rearranjo das nanoplaquetas de ZnS em NPs individualizadas.

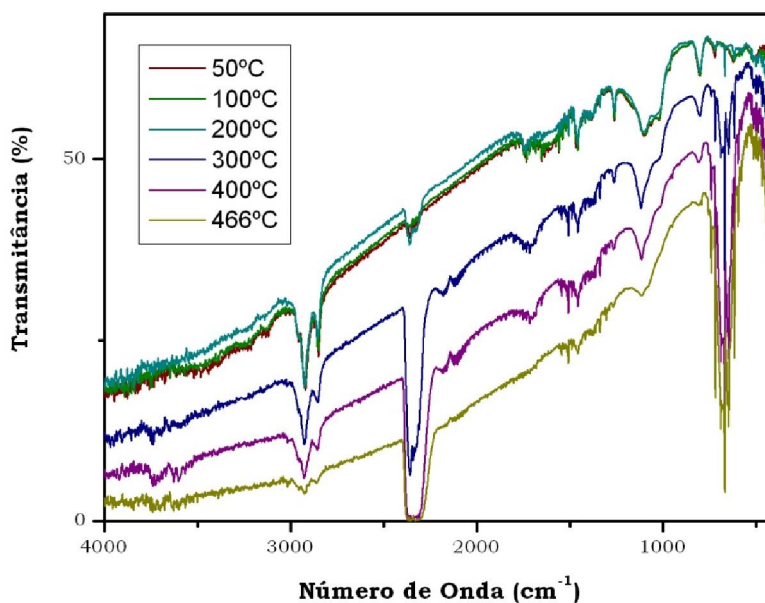


Figura 3.11 – Espectros de IV, em função da temperatura, das nanoestruturas híbridas obtidas a partir da decomposição do precursor $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$ a 150°C.

É possível afirmar que a amina pertencente ao precursor unimolecular tem um papel fundamental tanto no ajuste das propriedades ópticas como também na tendência da formação da fase cristalina hexagonal do ZnS. É também importante realçar que o papel do solvente não é trivial, sendo também importante na formação das diferentes fases cristalinas do ZnS.

3.3.2 Propriedades ópticas

O ZnS é um semiconductor com hiato óptico largo ($E_g=3.68$ e 3.80 eV para a fase cúbica e hexagonal, respectivamente). Um desvio do hiato óptico para energia mais elevada ($E_g=3.90$ eV, $\lambda=318$ nm), em relação ao valor típico do material macrocristalino, é uma evidência para o efeito de confinamento quântico. Tal como já foi discutido, este comportamento óptico dependente do tamanho tem sido bem documentado para diversos semicondutores e permite estabelecer uma co-relação entre o tamanho das NPs e as alterações observadas no espectro óptico.^{28, 41, 42}

É de salientar que apesar das semelhanças com o método em que são empregues ditiocarbamatos de Zn(II) tipo $[\text{Zn}(\text{R}_2\text{dtc})_2]$, o uso de precursores unimoleculares do tipo

$[\text{Zn(amina)}_x][\text{dtc}]_2$ resulta em ZnS com propriedades morfológicas e ópticas distintas. Foram efectuados estudos de comparação entre a decomposição dos ditiocarbamatos de Zn(II) simples com os do tipo $[\text{Zn(amina)}_x][\text{dtc}]_2$. Neste caso mantiveram-se todos os parâmetros experimentais constantes variando apenas o tipo de precursor utilizado. Comparando o metil-hexilditiocarbamato de zinco(II) simples com o complexo $[\text{Zn(en)}_3][\text{MeHxdtc}]_2$, existe um desvio pronunciado (54 nm) do hiato óptico do ZnS para comprimentos de onda menores (Figura 3.12). Estes resultados indicam que a fase de ZnS que se forma apresenta confinamento quântico, e que existe um efeito mais pronunciado para o caso das nanoestruturas de ZnS sintetizadas utilizando o complexo $[\text{Zn(en)}_3][\text{MeHxdtc}]_2$.

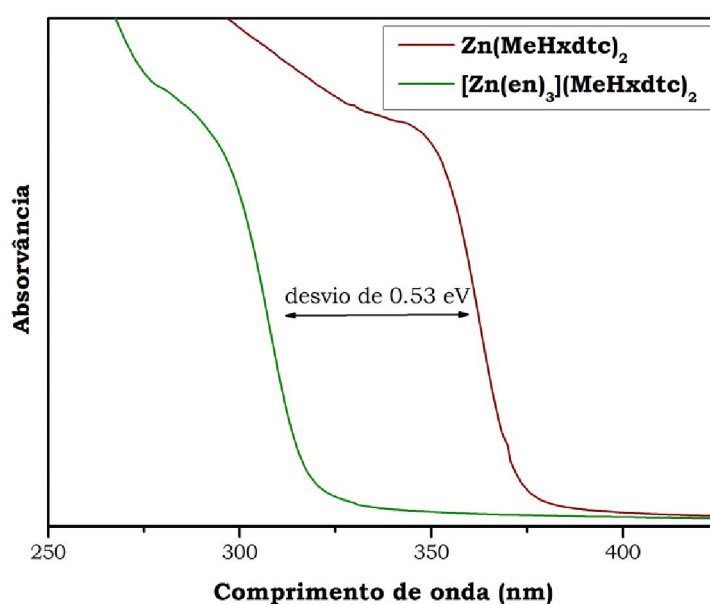


Figura 3.12 - Espectro óptico de absorção de NPs de ZnS sintetizadas a partir dos precursores Zn(MeHxdtc)_2 e $[\text{Zn(en)}_3](\text{MeHxdtc})_2$, a 150°C, em OL.

É evidente pela Figura 3.12 que o uso de precursores do tipo $[\text{Zn(amina)}_x][\text{dtc}]_2$ dá origem a nanoestruturas de ZnS com efeito de confinamento quântico mais forte, comparativamente às NPs de ZnS sintetizadas com complexos de ditiocarbamatos de zinco (II) simples, à mesma temperatura. Foi testado o efeito da presença da amina sem esta se encontrar previamente complexada ao ião Zn^{2+} . Para tal, foi efectuado um ensaio onde se injectou no solvente de alto ponto de ebulição, neste caso oleilamina, um ditiocarbamato simples mais 3 equivalentes de amina. Deste modo foi possível testar a importância da complexação da amina ao zinco(II). O resultado foi efectivamente um desvio do hiato óptico para comprimentos de onda mais baixos, originando resultados semelhantes ao do complexo

de $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{MeHxdtc})_2$. De facto trata-se de um resultado esperado mas importante pois confirma que a amina coordena ao ião Zn^{2+} antes de ocorrer a decomposição do ditiocarbamato. Como foi referido acima a etilenodiamina já foi utilizada como solvente na síntese de nanobastonetes de CdS e ZnS.^{30, 37-39, 43} A adição da etilenodiamina fez com que se formasse um complexo estável de $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$, funcionaram como precursores na formação de nanobastonetes de CdS e ZnS.

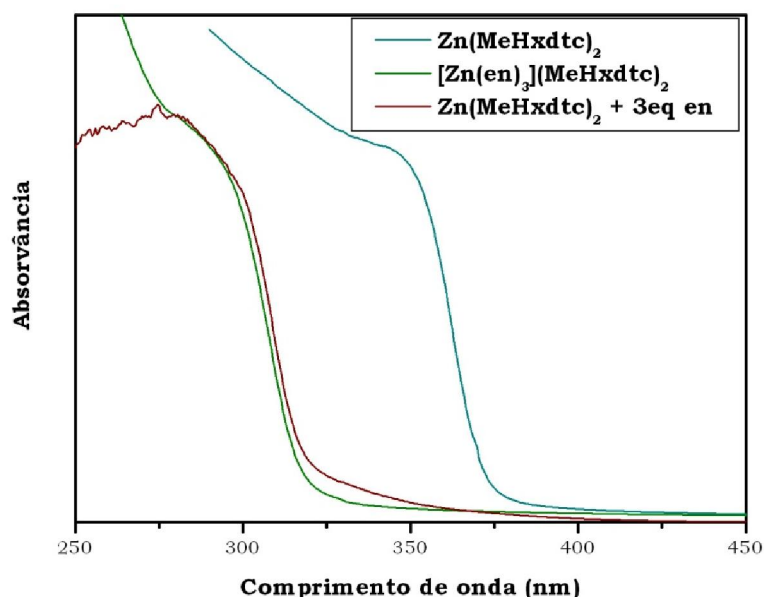


Figura 3.13 - Espectros electrónicos de NPs de ZnS sintetizadas a partir dos precursores $\text{Zn}(\text{MeHxdtc})_2$, $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{MeHxdtc})_2$ e $\text{Zn}(\text{MeHxdtc})_2$ com 3 equivalentes de etilenodiamina, a 150°C, em OL.

Outra vantagem do uso da amina como ligando num precursor unimolecular é a possibilidade de alterar a fase cristalina do sólido preparado. Com este tipo de precursores, é possível sintetizar *h-ZnS* a temperaturas relativamente baixas. Com os complexos de dialquilditiocarbamatos simples é possível sintetizar a fase hexagonal a temperaturas mais elevadas. Malik et al.¹⁶ utilizaram $\text{Zn}(\text{MeHxdtc})_2$ para sintetizarem NPs de ZnS com a fase hexagonal, utilizando temperaturas superiores a 250°C. Liu²⁴ utilizou o $\text{Zn}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ para sintetizar NPs de ZnS com a fase hexagonal mas apenas o conseguiu a 280°C e com 12 horas de reacção.

Os precursores do tipo $[\text{Zn}(\text{amina})_x](\text{dtc})_2$ decompõem a temperaturas mais elevadas ($T > 200^\circ\text{C}$) com as diferentes misturas de solventes de alto ponto de ebulição, tal como OL/TOP, TOA/OA e TOPO/TOP, formando ZnS. Na Figura 3.14 estão representados os espectros ópticos de absorção das nanoestruturas sintetizadas partindo do precursor

[Zn(en)₃](Et₂dtc)₂, em OL a diversas temperaturas. Por análise dos espectros ópticos das nanoestruturas de ZnS verifica-se um desvio da banda de absorção para menores comprimentos de onda relativamente ao hiato óptico do semiconductor ZnS (fase hexagonal) macrocristalino ($E_g=3.91$ eV; $\lambda=317$ nm) até à temperatura de decomposição de 200°C. A 300°C, formam-se NPs de ZnS de fase cúbica. Estas também se encontram desviadas do valor do hiato óptico do semiconductor macrocristalino ($E_g=3.68$ eV; $\lambda=336$ nm). Este facto indica que as partículas de ZnS apresentam dimensões inferiores ao raio do excitão do material semiconductor macrocristalino e, por isso, surgem efeitos de confinamento quântico (Figura 3.14).

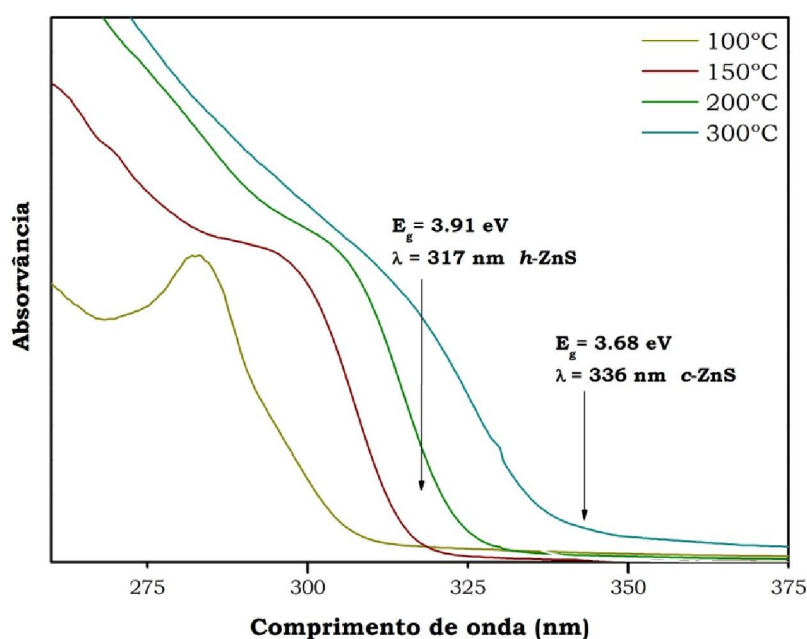


Figura 3.14 – Espectros ópticos de absorção de ZnS resultantes da decomposição de [Zn(en)₃](Et₂dtc)₂, em OL, a várias temperaturas.

Ao traçar os espectros ópticos de absorção a diversas temperaturas, verificou-se um ombro peculiar no espectro óptico de absorção das nanoestruturas de ZnS sintetizadas a 100°C. Foi então estudada a decomposição dos outros precursores mas a temperaturas inferiores a 150°C. Utilizando temperaturas inferiores a 150°C formou-se uma banda estruturada com um pico bem definido a ca. 280 nm, cuja localização exacta depende do precursor utilizado (Figura 3.15). Os espectros aqui obtidos possivelmente serão característicos de nanoestruturas híbridas em camadas, compostas por ZnS e aminas resultantes da termólise de precursores do tipo [Zn(amina)_x][dtc]₂ a temperaturas inferiores a 150°C.

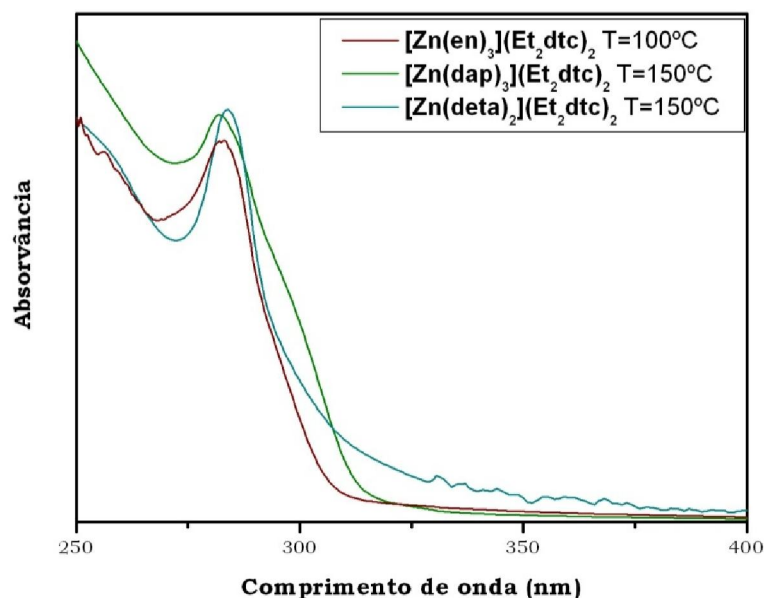


Figura 3.15 – Espectros ópticos de absorção das nanoestruturas de ZnS obtidas por decomposição de vários precursores a $T < 150^{\circ}\text{C}$.

Estas nanoestruturas em camadas convertem-se em NPs de ZnS, com a fase cristalina hexagonal, a temperaturas de síntese superiores a 150°C (Figura 3.16). Apesar de se verificarem ligeiras diferenças nos espectros de ZnS preparados a partir de precursores com aminas distintas, o ligando ditiocarbamato parece não ter influência nestas propriedades, a temperaturas de decomposição acima dos 200°C . Este resultado está de acordo com trabalhos anteriores para semicondutores preparados a partir de ditiocarbamatos metálicos de cadeia alquílica variável,^{9, 44} e poderá ser devido ao facto de, neste método, o ligando ditiocarbamato funcionar apenas como uma fonte de iões sulfureto na decomposição térmica.

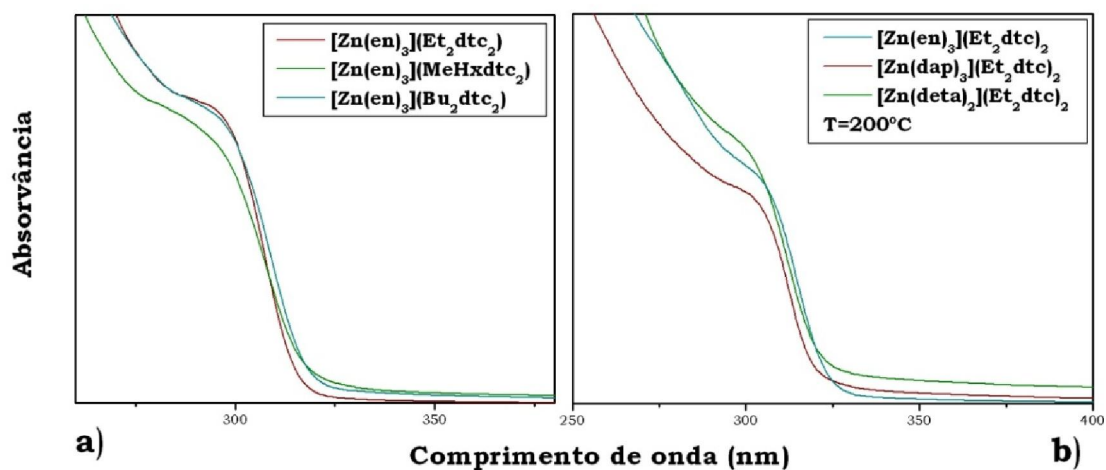


Figura 3.16 – Espectros ópticos de absorção de diversos precursores a $T = 200^{\circ}\text{C}$: a) variando o ditiocarbamato e b) variando o grupo amina

Basicamente as nanoplaquetas de \hbar -ZnS intercaladas com aminas têm um crescimento segundo a teoria do molde molecular.³⁶ Como já foi referido na introdução para avaliar a espessura média das nanoplaquetas, formadas por uma decomposição a baixa temperatura de vários precursores, o desvio do hiato óptico ΔE_g por confinamento do excitão das cristalites bidimensionais anisotrópicas é dado por:⁴⁵

$$\Delta E_g \approx \frac{\hbar^2}{8\mu_{xz}} \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) + \frac{\hbar^2}{8\mu_y L_y^2} \quad \text{Equação 1.2}$$

onde \hbar é a constante de Planck, μ_{xz} , μ_y são a massa efectiva reduzida do excitão e L_x , L_y e L_z são as dimensões da cristalite ao longo do respectivo eixo. No caso das nanoplaquetas, podemos considerar $L_x, L_z \gg L_y$, desprezando assim o primeiro termo da equação, consequentemente o desvio do hiato óptico é principalmente devido à reduzida espessura da placa:

$$\Delta E_g \approx \frac{\hbar^2}{8\mu_y L_y^2} \quad \text{Equação 3.2}$$

O hiato óptico das nanoplaquetas de ZnS poderá ser estimado a partir do *onset* do espectro característico do ZnS, usando a seguinte equação:⁴⁶

$$\alpha \hbar \nu = A \sqrt{\hbar \nu - E_g} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde α é o quociente de absorção, $\hbar \nu$ é a foto-energia, E_g é o hiato óptico do semiconductor macrocristalino e A é uma constante. Considerando uma nanoplaqueta de ZnS, os parâmetros dos cálculos serão: $E_{g(bulk)}=3.91$ eV, $m_e=0.42$, $m_h=0.61$, $\mu_y=0.2487 m_0$ onde m_0 é a massa do electrão. Os resultados obtidos para nanoplaquetas de ZnS obtidas por vários precursores estão enunciados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Espessura das nanoplaquetas estimadas pela Equação 3.2

Precursor	Espessura da Nanoplaqueta de ZnS (Å)
[Zn(en) ₃][Et ₂ dtc] ₂	20.81
[Zn(dap) ₃][Et ₂ dtc] ₂	25.05
[Zn(deta) ₂][Et ₂ dtc] ₂	19.31

3.3.3 Propriedades morfológicas

Foi efectuada uma análise detalhada de AFM (Figura 3.17) e por medição directa foi encontrado um valor médio de 2.5-3 nm para a espessura das nanoplaquetas. Este valor mostra que as nanoplaquetas de ZnS apresentam pelo menos uma dimensão linear para a qual são esperados efeitos de confinamento quântico. Estes resultados estão de acordo com a observação de efeitos quânticos mesmo para nanoestruturas em que pelo menos uma das dimensões lineares (por exemplo comprimento) é superior ao regime para o qual são esperados tais efeitos (dimensão inferior ao raio de Bohr do excitão). Estes resultados são concordantes com os calculados através da Equação 3.2. É de realçar da Figura 3.17 pequenos relevos na superfície das nanoplaquetas que poderão ser consideradas NPs de ZnS. Estas observações são consistentes com a presença de NPs de ZnS, com dimensões entre os 2.5-3 nm, agrupados para formar nanoestruturas bidimensionais.

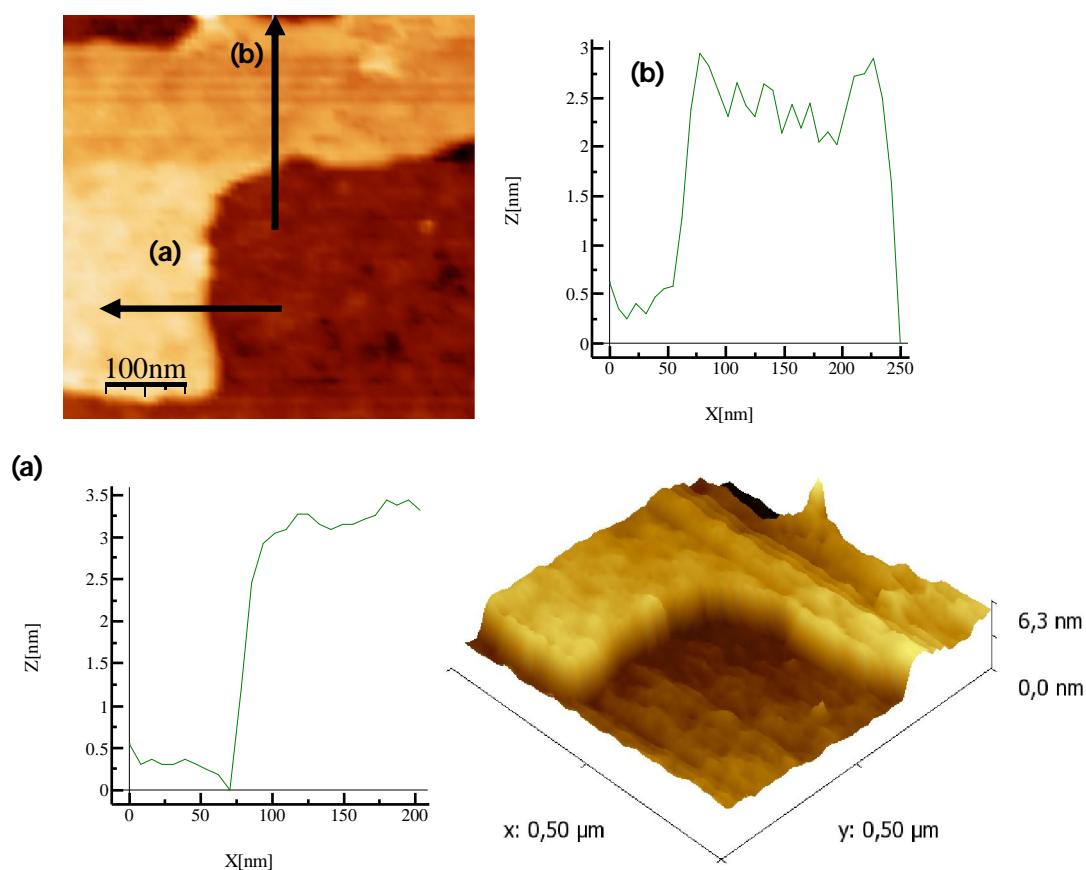


Figura 3.17 - Imagens de AFM das nanoplaquetas de ZnS, evidenciando a sua espessura de cerca de 2.5-3 nm.

Pelo exposto anteriormente verificou-se que a decomposição destes precursores unimoleculares dá origem a dois tipos de nanoestruturas distintas. A baixas temperaturas ($T < 150^{\circ}\text{C}$), ocorre a formação de uma estrutura metastável formada essencialmente por nanoplaquetas de ZnS intercaladas com a amina proveniente do precursor inicial. A temperaturas mais elevadas essas nanoestruturas modificam-se, formando NPs de ZnS. Estas alterações morfológicas são visíveis por TEM. Na Figura 3.18 encontram-se imagens de TEM e o padrão de difracção de electrões de uma área seleccionada (SAED) das nanoestruturas obtidas a partir do precursor $[\text{Zn}(\text{dap})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$. Após decomposição térmica do precursor $[\text{Zn}(\text{dap})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$ a 150°C , o sólido obtido é composto por nanoplaquetas de ZnS . Na imagem de campo escuro (Figura 3.18-a), encontra-se uma nanoplaqueta, composta por NPs cristalinas de ZnS. Estas nanoestruturas têm cerca de 350 nm de comprimento por 100 nm de largura e são compostas por NPs de ZnS numa matriz amorfa que se supõe ser a amina. A imagem de alta resolução (Figura 3.18-c) mostra NPs de ZnS, da nanoplaqueta, com cerca de 5 nm que constituem a nanoplaqueta. O espaçamento entre dois planos de NPs de ZnS é de 0.28 nm equivalente ao espaçamento de planos (101). A Figura 3.18-b mostra a difracção de electrões da mesma amostra, incluindo o padrão de difracção simulado. Os anéis de SAED pertencem às difracções (100), (110), (103) e (200) do espaçamento de rede da estrutura hexagonal do ZnS.

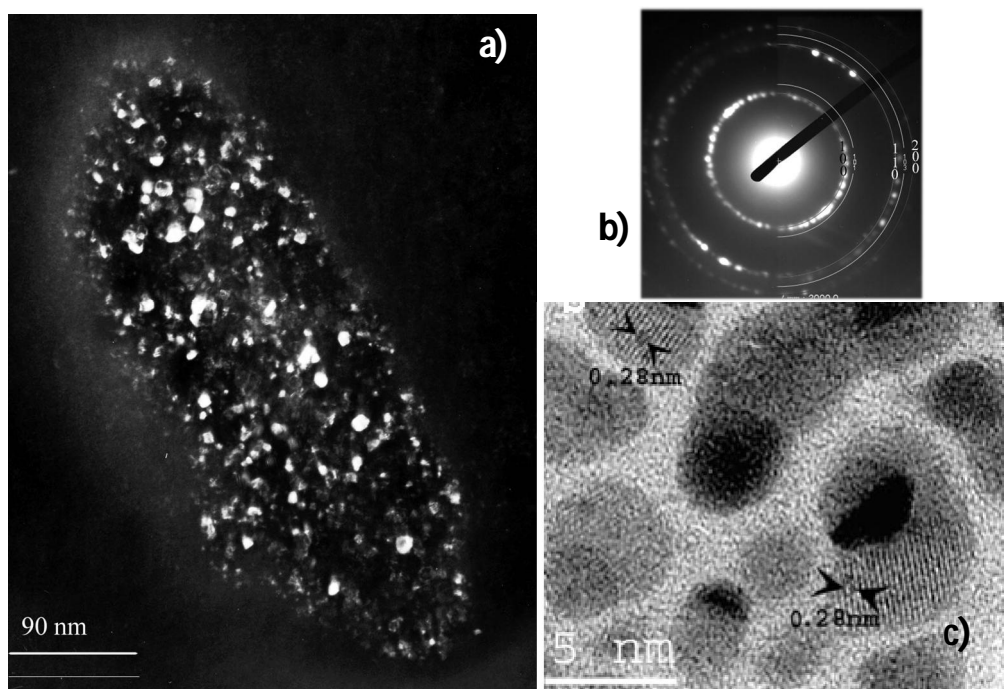


Figura 3.18 – Imagem de TEM das nanoestruturas obtidas pela decomposição do precursor $[\text{Zn}(\text{dap})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$, a 150°C e em OL: a) Imagem em campo escuro de uma nanoplaqueta; b) Difracção de electrões; c) Imagem de alta resolução das NPs de ZnS provenientes da nanoplaqueta.

A 200°C, o precursor $[\text{Zn}(\text{dap})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$ decompõe em ZnS e estas nanoestruturas híbridas deixam de se observar no TEM, sendo visível NPs de ZnS (5-30 nm) formando aglomerados. As nanoplaquetas híbridas de ZnS foram obtidas a temperaturas de decomposição inferiores a 150°C, independentemente do precursor $[\text{Zn}(\text{amina})_x](\text{dtc})_2$ utilizado. No entanto existem diferenças subtis na morfologia destas nanoestruturas variando a amina na esfera de coordenação do Zn^{2+} . Consequentemente, verifica-se a anisotropia das nanoplaquetas de ZnS quando se substitui o 1,2-diaminopropano (ligando N,N bidentado) por dietilenotriamina (ligando N,N,N tridentado) quando foi utilizado o composto $[\text{Zn}(\text{deta})_2](\text{Et}_2\text{dtc})_2$.

Como se pode observar na Figura 3.19, estas nanoplaquetas começam a empilhar umas nas outras (a seta e um contraste mais escuro indicam um empilhamento); a SAED no gráfico inserido confirma a estrutura hexagonal do ZnS, apresentando as difracções (100) e (110).

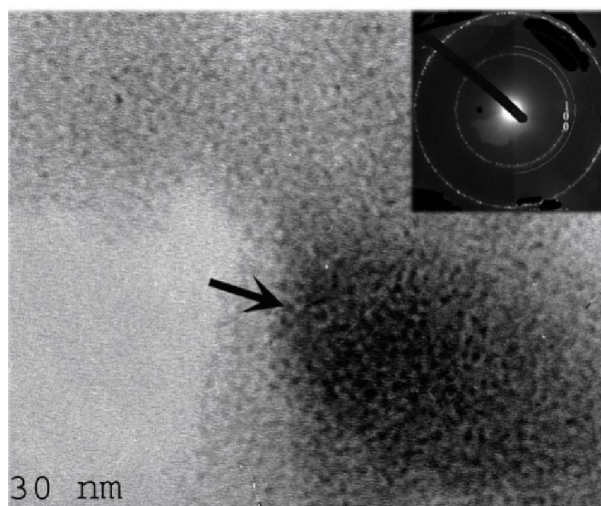


Figura 3.19 – Imagem de TEM de nanoplaquetas de ZnS obtidas a partir de $[\text{Zn}(\text{deta})_2](\text{Et}_2\text{dtc})_2$, a 150°C, e inserido o padrão de SAED.

Após reunir todos os dados relativos às nanoestruturas (nanoplaquetas e NPs) de ZnS, o tamanho médio foi calculado por dois métodos:

- Equação de Scherrer, usando o alargamento dos picos de difracção de raios-x de pós;
- Equação de Brus, usando os dados dos espectros ópticos de absorção sendo as constantes para o ZnS: $E_g^{\text{bulk}}=3.91$ eV, $m_e=0.34$, $m_h=1.76$;

Estes valores foram depois comparados com os tamanhos obtidos directamente das imagens de TEM. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Cálculos e medidas de tamanho de partícula de diversas nanopartículas de ZnS.

Precursor		Equação Scherrer	Equação de Brus	Imagens de TEM
[Zn(en)₃](Et₂dtc)₂	T=150°C	(100) 2.3 nm (102) 1.8 nm (002) 7.5 nm	3.2 nm	3.8 nm
	T=250°C	3.5 nm	4.6 nm	3.5 nm
[Zn(dap)₃](Et₂dtc)₂	T=150°C	(100) 3.0 nm (102) 1.6 nm (002) 11.0 nm	3.1 nm	4.4 nm
	T=200°C	2.9 nm	3.5 nm	4.0 nm
[Zn(deta)₂](Et₂dtc)₂		(100) 4.4 nm		
	T=150°C	(102) 1.1 nm (002) 10.4 nm	2.5 nm	2.8 nm
	T=200°C	3.2 nm	3.8 nm	2.5 nm

Fazendo um estudo comparativo dos tamanhos calculados e medidos, é possível afirmar que estes estão aproximadamente em concordância. No caso dos cálculos a partir da equação de Scherrer e para nanoestruturas obtidas a 150°C, foram usados os três primeiros picos de difracção uma vez que se tratam de nanoplaquetas orientadas ao longo de um determinado eixo (eixo-*c*). Estes resultados estão concordantes com o conceito de nanoplaquetas. Este estudo teve como objectivo verificar se existia alguma relação entre o tamanho das NPs com a amina utilizada no complexo precursor. No entanto, não se verificou qualquer vínculo do comprimento da amina com o tamanho das partículas obtidas. Foi, no entanto, possível estabelecer uma ligação entre as nanoplaquetas e os QDs resultantes, ou seja, quando as NPs pertencentes às nanoplaquetas se desagregam formando QDs individualizadas, estas aumentam de tamanho. Este resultado poderá ser apenas um efeito da temperatura à qual a síntese decorreu. Sendo esta superior seria de esperar um aumento do tamanho das partículas.

3.4 Nanoestruturas de ZnSe por Decomposição Térmica do Precursor Unimolecular $[Zn(en)_3](Et_2dsc)_2$

Como um dos mais importantes semicondutores II-VI, o ZnSe possui propriedades ópticas únicas e exibe um grande potencial para várias aplicações de optoelectrónica como diodos emissores de luz, dispositivos fotoluminescentes e electroluminescentes, lasers e células solares.^{47, 48} Muitos esforços foram centralizados sobre a preparação de nanocristalites de ZnSe com morfologia, tamanho e sua distribuição controlável usando técnicas diferentes, tais como a epitaxia por feixe molecular (MBE do inglês *molecular beam epitaxy*),⁴⁹ MOCVD^{50, 51} e métodos químicos em solução.⁵²⁻⁵⁴ O método químico em solução foi considerado como um caminho eficaz e económico para a síntese de ZnSe nanocristalino uma vez que não recorre a instrumentação cara. Embora, a síntese de CdSe nanocristalino em solventes de ponto de ebulição elevado esteja extensivamente descrita, para o ZnSe não existem tantas publicações.⁵⁵ O método sonoquímico,⁵⁶ o método das micelas invertidas,⁵⁷ o método do moldes flexíveis⁵⁸ e a técnica solvotérmica ou hidrotérmica alargam o espectro de preparação de nanoestruturas de ZnSe.^{20, 54, 59} Dusastre *et al.*⁶⁰ descreveram um método de síntese de calcogenetos metálicos nanocristalinos através da reacção dos elementos em amónia. No entanto o produto maioritário (nomeadamente para o ZnSe) são pós amorfos que necessitam de ser cristalizados a 300°C durante 2h. Li *et al.*⁶¹ sintetizaram nanobastonetes de CdE (E = S, SE, Te) através de uma reacção entre os elementos num solvente de coordenação forte (etilenodiamina) pelo método solvotérmico e esta publicação deu origem à proposta do modelo de SCMT. No entanto não foi possível sintetizar os correspondentes calcogenetos de zinco devido à capacidade de coordenação da etilenodiamina e o Zn(II) que é tão forte que o ZnSe é obtido através da decomposição do complexo resultante com um tratamento posterior.²⁰ Outro trabalho provou que um solvente de coordenação mais fraco como a piridina (ligando monodentado) é um bom candidato para a síntese de nanocristais de ZnSe.⁵⁴ Peng *et al.*⁴⁸ sintetizaram microesferas ocas de ZnSe através do método hidrotérmico utilizando Na₂SeO₃ como fonte de selénio. Yang *et al.*⁴⁷ sintetizaram nanobastonetes de ZnSe (*wurtzite*) usando *n*-butilamina como solvente monodentado. Recentemente, Dong *et al.*⁶² relataram a síntese de nanofibras de ZnSe através da decomposição de ZnCl₂ e Se metálico na presença de hidrazina a 180°C após 1 dia de reacção.

Uma vez que o método dos solventes de elevado ponto de ebulição funcionou bem para os precursores de ditiocarbamato de zinco(II) sintetizados, o passo lógico seguinte foi

investigar os compostos de disselenocarbamatos análogos. No entanto, e apesar da semelhança no tipo de química praticada com este tipo de compostos, houve problemas logo aquando da síntese dos precursores, sendo que os complexos de *bis*-dialquildisselenocarbamato de tris-aminozínco (II) são muito instáveis e difíceis de sintetizar. Outro factor importante nas sínteses de ZnSe efectuadas foi a quantidade reduzida de precursor inicial que se obteve. Sendo assim, foram efectuados poucos ensaios para demonstrar a viabilidade do uso deste complexo como potencial precursor unimolecular na preparação de nanoestruturas de ZnSe.

Para sintetizar as nanoestruturas de ZnSe, foi utilizado um método idêntico ao anterior, variando apenas o tipo de precursor utilizado. Foi efectuada uma termólise, utilizando a mistura de solventes que deu origem aos melhores resultados no subcapítulo anterior: OL/TOP. A síntese de ZnSe não deverá ser muito diferente da síntese do CdSe em termos de precursores moleculares. Para o CdSe, a mistura de solventes TOPO/TOP tem tido grande sucesso,^{6, 8, 9} onde o TOP se liga preferencialmente ao Se e o TOPO ao Cd(II) superficial. No entanto esta mistura não funcionou para a síntese do ZnSe.⁵³ A reacção resulta apenas quando variada a razão TOP:TOPO para um grande excesso de TOPO ou TOP. Normalmente ocorrem dois casos, ou as partículas são tão pequenas que não conseguem ser isoladas pela técnica vulgar de precipitação, ou então crescem tanto durante a reacção que precipitam sob a forma de grandes agregados. As aminas, nomeadamente a oleilamina, foi uma escolha lógica como solvente uma vez que tem uma força de ligação intermédia, uma vez que são bases ligeiramente mais fracas que o TOPO.

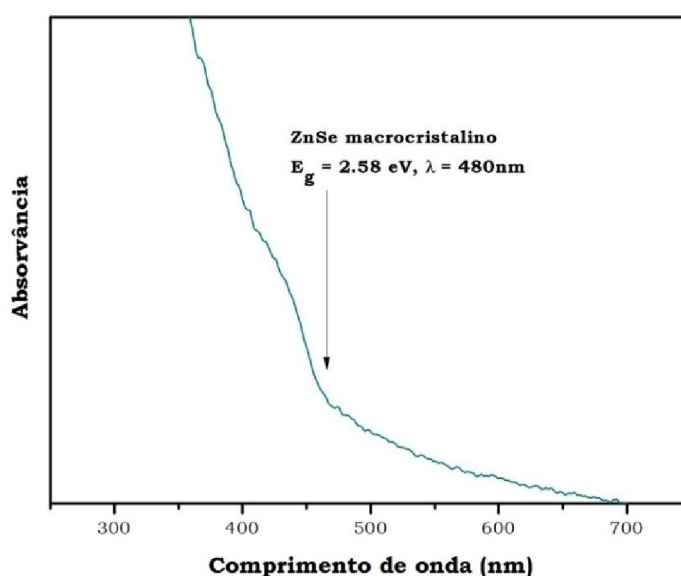


Figura 3.20 – Espectro óptico de absorção das NPs de ZnSe.

No final da reacção, depois de lavadas e redispersas as NPs, obteve-se um colóide amarelo, cor característica de nanopartículas de ZnSe. O ZnSe poderá variar de incolor (partículas muito pequenas) a amarelo esverdeado (ZnSe macrocristalino) passando pelo amarelo.

Durante a primeira tentativa de decomposição do precursor $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Et}_2\text{dsc}]_2$ a $T=150^\circ\text{C}$, e sem explicação aparente, não houve formação do semiconductor ZnSe. Foi então realizada uma segunda tentativa de decomposição do precursor à mesma temperatura e utilizando como mistura de solventes OL/TOP. Seria de esperar que a esta temperatura haveria a formação de nanoestruturas híbridas de ZnSe com a etilenodiamina, reflectindo-se essa estrutura no espectro óptico de absorção, tal como no caso das nanoestruturas híbridas de ZnS. Outros autores atribuíram um $E_g = 4.0 \text{ eV}$ ($\lambda = 309 \text{ nm}$) a nanoestruturas similares de ZnSe com a etilenodiamina.³⁴ O espectro óptico de absorção do produto obtido encontra-se na Figura 3.20. Apesar de se tratar de um espectro óptico de absorção que indicia uma larga distribuição de tamanhos (banda excitónica larga) e pouco definida, é possível observar o espectro característico do ZnSe desviado para menores comprimentos de onda em relação ao ZnSe macrocristalino ($E_g = 2.58 \text{ eV}$, $\lambda = 480 \text{ nm}$), indicando assim a presença de NPs de ZnSe. O tamanho calculado para estas partículas, utilizando a equação de Brus e as constantes relativas ao ZnSe: $m_e^* = 0.21$; $m_h^* = 0.6$ e $E_{g,\text{bulk}} = 2.58 \text{ eV}$, foi de 8.1 nm.

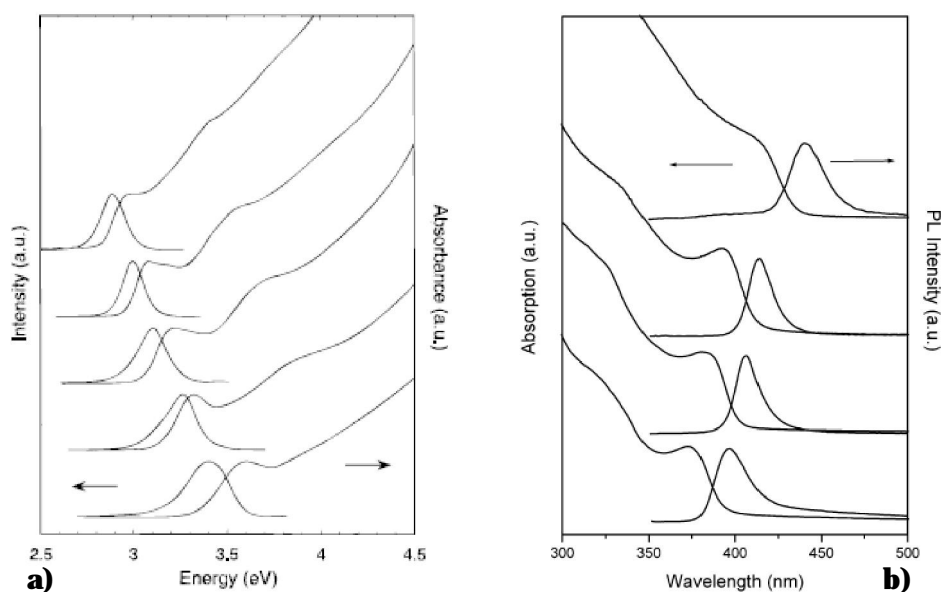


Figura 3.21 – Espectros ópticos de absorção e fotoluminescência, ao longo do tempo, de NCs de ZnSe: a) sintetizados por Hines e Guyot-Sionnest⁵³ e b) sintetizados por Chen *et al.*⁵²

Hines e Guyot-Sionnest⁵³ sintetizaram NCs de ZnSe partindo da injeção do dietilzinco (Et_2Zn) e TOPSe a hexadecilamina aquecida até 310°C. Os NCs foram crescidos a 270°C e o seu crescimento foi monitorizado por UV/vis (Figura 3.21a). Nestas condições, estes autores sintetizaram NCs com dimensões mais reduzidas (tamanho maior por eles sintetizado foi de 6.0 nm). No caso do grupo de Chen,⁵² estes partiram de uma mistura aquecida a 300°C de ácido láurico, hexadecilamina e ZnO e injectaram TOPSe, formando NPs de ZnSe. Estes investigadores sintetizaram partículas com um tamanho médio de 4.5 nm.

Tabela 3.7 – Hiato óptico (E_g) e desvio de E_g de nanoestruturas de ZnE (E=S, Se), relativamente ao E_g do material macrocristalino.

$T_{\text{síntese}}$	Semicondutor resultante	E_g^{bulk} (eV; nm)	E_g (eV; nm)	E_g (eV; nm)
150°C	ZnSe	2.58; 480	2.64; 468	0.06; 12
			3.94; 315	0.14; 11
	ZnS	3.80; 326	4.05; 306	0.25; 20
			4.16; 298	0.36; 28

Comparando os resultados dos E_g obtidos para o ZnSe e para o ZnS, não se verificaram desvios significativos, tal como no caso do ZnS. A razão poderá advir do precursor, pois sendo este um complexo de estabilidade baixa, a explicação poderá passar pela ocorrência de reacções competitivas que ocorrem aquando a decomposição deste precursor.

Foi efectuado um pequeno estudo comparativo dos hiatos ópticos e dos desvios deste em relação ao material macrocristalino (Tabela 3.7). É possível verificar que para os precursores ditiocarbamatos, um aumento da cadeia do ligando amina, implica um desvio cada vez mais pronunciado do hiato óptico em relação ao material macrocristalino. No entanto para o caso do complexo disselenocarbamato, existe apenas um ligeiro desvio, sugerindo que provavelmente não existe qualquer influência da amina inserida no complexo, nesta decomposição.

3.5 Conclusão

Este estudo relata a síntese de nanoestruturas de ZnS usando um novo tipo de precursores unimoleculares de fórmula $[Zn(amina)_x][dthc]_2$. Apesar das semelhanças com os dialquilditiocarbamatos simples de Zn(II) que têm sido utilizadas como precursores para preparar materiais de ZnS, verifica-se que estes compostos dão origem a nanoestruturas com propriedades quânticas distintas quando injectados em solventes de elevado ponto de ebulição. A introdução de aminas polidentadas na esfera de coordenação do catião Zn^{2+} , e o ligando ditiocarbamato agindo como contra-ião, permite a formação controlada de nanoestruturas \neq ZnS. Além disso, parece que essas nanoestruturas são de natureza híbrida e consistem em nanoplaquetas compostas por NPs de ZnS intercaladas por moléculas de amina. Estas nanoestruturas são espécies intermediárias que se convertem em NPs monodispersas de ZnS, para temperaturas superiores a 150°C. Assim, este estudo mostra, pela primeira vez a possibilidade de sintetizar directamente nanoestruturas híbridas utilizando o método do precursor unimolecular. No entanto ainda serão necessários mais estudos para compreender os mecanismos envolvidos na formação destas nanoestruturas, certamente importantes no desenvolvimento deste método para outros semicondutores. De facto, os resultados preliminares na síntese de ZnSe por este método, sugerem que para além de precursor, existem factores experimentais determinantes na obtenção das nanoestruturas híbridas, como por exemplo a natureza do solvente.

3.6 Referências

1. Pan, W. H.; Fackler, J. P., Diselenocarbamates from carbon diselenide. *Inorg Syn* **1982**, 21, 6.
2. Bradley, D. C., Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials. *Chem Rev* **1989**, 89, (6), 1317.
3. Frigo, D. M.; Khan, O. F. Z.; O'Brien, P., Growth of epitaxial and highly oriented thin films of cadmium and cadmium zinc sulfide by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition using diethyldithiocarbamates. *J Cryst Growth* **1989**, 96, (4), 989.
4. Hursthouse, M. B.; Malik, M. A.; Motevalli, M.; O'Brien, P., The crystal and molecular structure of N,N-diethyldiselenocarbamatocadmium(II): Cadmium and zinc diethyldiselenocarbamates as precursors for selenides. *Polyhedron* **1992**, 11, (1), 45.
5. Malik, M. A.; O'Brien, P., Mixed alkyl zinc or cadmium complexes with dialkyl thio- or selenocarbamates: Precursors for cadmium chalcogenides. *Adv Mater Opt Electr* **1994**, 3, (1-6), 171.
6. Trindade, T.; O'Brien, P., A single source approach to the synthesis of CdSe nanocrystallites. *Adv Mater* **1996**, 8, (2), 161.
7. Trindade, T. The synthesis of metal chalcogenide nanocrystallites using single molecular precursors. Tese de Doutorado, Universidade de Londres, Londres, 1996.
8. Trindade, T.; O'Brien, P., Synthesis of CdS and CdSe nanoparticles by thermolysis of diethyldithio- or diethyldiseleno-carbamates of cadmium. *J Mater Chem* **1996**, 6, (3), 343.
9. Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. M., Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach. *Chem Mater* **1997**, 9, (2), 523.
10. Chunggaze, M.; McAleese, J.; O'Brien, P.; Otway, D. J., Deposition of thin films of CdSe or ZnSe by MOCVD using simple air stable precursors. *Chem Commun* **1998**, 833.
11. Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. M.; Motevalli, M., Synthesis of PbS nanocrystallites using a novel single molecule precursors approach: X-ray single-crystal structure of $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEtPr})_2$. *J Mater Chem* **1997**, 7, (6), 1011.
12. Malik, M. A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N., A novel route for the preparation of CuSe and CuInSe nanoparticles. *Adv Mater* **1999**, 11, (17), 1441.
13. Revaprasadu, N.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Wakefield, G., Deposition of zinc sulfide quantum dots from a single-source molecular precursor. *J Mater Res* **1999**, 14, (8), 3237.

14. Chunggaze, M.; Malik, M. A.; O'Brien, P., Studies of the thermal decomposition of some diselenocarbamate complexes of cadmium or zinc: molecular design for the deposition of MSe films by CVD. *J Mater Chem* **1999**, 9, (10), 2433.
15. Ludolph, B.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N., Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide. *Chem Commun* **1998**, (17), 1849.
16. Malik, M. A.; Revaprasadu, N.; O'Brien, P., Air-stable single-source precursors for the synthesis of chalcogenide semiconductor nanoparticles. *Chem Mater* **2001**, 13, (3), 913.
17. Banin, U.; Bruchez, M.; Alivisatos, A. P.; Ha, T.; Weiss, S.; Chemla, D. S., Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals. *J Chem Phys* **1999**, 110, (2), 1195.
18. Li, Y. C.; Li, X. H.; Yang, C. H.; Li, Y. F., Ligand-controlling synthesis and ordered assembly of ZnS nanorods and nanodots. *J Phys Chem B* **2004**, 108, (41), 16002.
19. Nair, P. S.; Radhakrishnan, T.; Revaprasadu, N.; Kolawole, G.; O'Brien, P., Cadmium ethylxanthate: A novel single-source precursor for the preparation of CdS nanoparticles. *J Mater Chem* **2002**, 12, (9), 2722.
20. Deng, Z. X.; Wang, C.; Sun, X. M.; Li, Y. D., Structure-directing coordination template effect of ethylenediamine in formations of ZnS and ZnSe nanocrystallites via solvothermal route. *Inorg Chem* **2002**, 41, (4), 869.
21. Yu, S. H.; Yoshimura, M., Shape and phase control of ZnS nanocrystals: Template fabrication of wurtzite ZnS single-crystal nanosheets and ZnO flake-like dendrites from a lamellar molecular precursor ZnS-(NH₂CH₂CH₂NH₂)_{0.5}. *Adv Mater* **2002**, 14, (4), 296.
22. Zhao, Y. W.; Zhang, Y.; Zhu, H.; Hadjipianayis, G. C.; Xiao, J. Q., Low-temperature synthesis of hexagonal (wurtzite) ZnS nanocrystals. *J Am Chem Soc* **2004**, 126, (22), 6874.
23. Zhang, Y. C.; Wang, G. Y.; Hu, X. Y.; Shi, Q. F.; Qiao, T.; Yang, Y., Phase-controlled synthesis of ZnS nanocrystallites by mild solvothermal decomposition of an air-stable single-source molecular precursor. *J Cryst Growth* **2005**, 284, (3-4), 554.
24. Liu, W., Low temperature synthesis of hexagonal phase ZnS nanocrystals by thermolysis of an air-stable single-source molecular precursor in air. *Mater Lett* **2006**, 60, (4), 551.
25. Yao, W. T.; Yu, S. H.; Pan, L.; Li, J.; Wu, Q. S.; Zhang, L.; Jiang, H., Flexible wurtzite-type ZnS nanobelts with quantum-size effects: a diethylenetriamine-assisted solvothermal approach. *Small* **2005**, 1, (3), 320.

26. Glinskaya, L. A.; Zemskova, S. M.; Klevtsova, R. F., Crystal structures of tris(ethylenediamino)zinc(II) and tris(ethylenediamino)nickel(II) diethyldithiocarbamates. *J Struct Chem***1998**, 39, (2), 290.
27. Su, C. Y.; Tang, N.; Tan, M. Y.; Yu, K. B., Synthesis, properties and structure of lanthanide complexes with N,N-diethyldithiocarbamate and 2,2'-bipyridyl. *Polyhedron***1996**, 15, (2), 233.
28. Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., The quantum-mechanics of larger semiconductor clusters (quantum dots). *Annu Rev Phys Chem***1990**, 41, 477.
29. Chen, C. C.; Herhold, A. B.; Johnson, C. S.; Alivisatos, A. P., Size dependence of structural metastability in semiconductor nanocrystals. *Science***1997**, 276, (5311), 398.
30. Zhao, Q. T.; Hou, L. S.; Huang, R.; Li, S. Z., Surfactant-assisted growth and characterization of CdS nanorods. *Inorg Chem Commun***2003**, 6, (12), 1459.
31. Zhao, Q. T.; Hou, L. S.; Huang, R. A.; Gu, S. P., Optical properties and structure analyses of zinc sulfide nanorods. *Chin Phys Lett***2003**, 20, (9), 1496.
32. Li, Y. D.; Liao, H. W.; Ding, Y.; Qian, Y. T.; Yang, L.; Zhou, G. E., Nonaqueous synthesis of CdS nanorod semiconductor. *Chem Mater***1998**, 10, (9), 2301.
33. Yu, S. H.; Yang, J.; Qian, Y. T.; Yoshimura, M., Optical properties of ZnS nanosheets, ZnO dendrites, and their lamellar precursor ZnS center dot (NH₂CH₂CH₂NH₂)_{0.5}. *Chem Phys Lett***2002**, 361, (5-6), 362.
34. Huang, X. Y.; Li, J.; Zhang, Y.; Mascarenhas, A., From 1D chain to 3D network: Tuning hybrid II-VI nanostructures and their optical properties. *J Am Chem Soc***2003**, 125, (23), 7049.
35. Chen, X. J.; Xu, H. F.; Xu, N. S.; Zhao, F. H.; Lin, W. J.; Lin, G.; Fu, Y. L.; Huang, Z. L.; Wang, H. Z.; Wu, M. M., Kinetically controlled synthesis of *wurtzite* ZnS nanorods through mild thermolysis of a covalent organic-inorganic network. *Inorg Chem***2003**, 42, (9), 3100.
36. Kumar, S.; Nann, T., Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small***2006**, 2, (3), 316.
37. Li, Y. D.; Liao, H. W.; Ding, Y.; Qian, Y. T.; Yang, L.; Zhou, G. E., Nonaqueous synthesis of CdS nanorod semiconductor. *Chem Mater***1998**, 10, (9), 2301.
38. Li, Y. D.; Liao, H. W.; Ding, Y.; Fan, Y.; Zhang, Y.; Qian, Y. T., Solvothermal elemental direct reaction to CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanorod. *Inorg Chem***1999**, 38, (7), 1382.
39. Yang, J.; Zeng, J. H.; Yu, S. H.; Yang, L.; Zhou, G. E.; Qian, Y. T., Formation process of CdS nanorods via solvothermal route. *Chem Mater***2000**, 12, (11), 3259.
40. Li, J. P.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. H., Hydrothermal synthesis of novel sandwich-like structured ZnS/octylamine hybrid nanosheets. *Solid State Commun***2004**, 130, (9), 619.

41. Brus, L., Quantum crystallites and nonlinear optics. *Appl Phys A-Mater Sci Process* **1991**, 53, (6), 465.
42. Weller, H., Quantized semiconductor particles - A novel state of matter for materials science. *Adv Mater* **1993**, 5, (2), 88.
43. Zhao, Q. T.; Hou, L. S.; Huang, R. I., Synthesis of ZnS nanorods by a surfactant-assisted soft chemistry method. *Inorg Chem Commun* **2003**, 6, (7), 971.
44. Monteiro, O. C.; Nogueira, H. I. S.; Trindade, T.; Motevalli, M., Use of dialkyldithiocarbamate complexes of bismuth(III) for the preparation of nano- and micro-sized Bi₂S₃ particles and the X-ray crystal structures of [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)}₃] and [Bi{S₂CN(CH₃)(C₆H₁₃)}₃(C₁₂H₈N₂)]. *Chem Mater* **2001**, 13, (6), 2103.
45. Sandroff, C. J.; Hwang, D. M.; Chung, W. M., Carrier confinement and spectral crystallite dimensions in layered semiconductor colloids. *Phys Rev B* **1986**, 33, (8), 5953.
46. Killedar, V. V.; Katore, S. N.; Bhosale, C. H., Preparation and characterization of electrodeposited Bi₂S₃ thin films prepared from non-aqueous media. *Mater Chem Phys* **2000**, 64, (2), 166.
47. Yang, J.; Xue, C.; Yu, S.-H.; Zeng, J.-H.; Qian, Y.-T., General synthesis of semiconductor chalcogenide nanorods by using the monodentate ligand *n*-butylamine as a shape controller. *Angew Chem, Int Ed* **2002**, 114, (24), 4891.
48. Peng, Q.; Dong, Y.; Li, Y., ZnSe semiconductor hollow microspheres. *Angew Chem, Int Ed* **2003**, 42, (26), 3027.
49. Zhu, Y.-C.; Bando, Y., Preparation and photoluminescence of single-crystal zinc selenide nanowires. *Chem Phys Lett* **2003**, 377, (3-4), 367.
50. Zhang, X. T.; Ip, K. M.; Liu, Z.; Leung, Y. P.; Quan, L.; Hark, S. K., Structure and photoluminescence of ZnSe nanoribbons grown by metal organic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett* **2004**, 84, (14), 2641.
51. Zhang, X. T.; Liu, Z.; Leung, Y. P.; Quan, L.; Hark, S. K., Growth and luminescence of zinc-blende-structured ZnSe nanowires by metal-organic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett* **2003**, 83, (26), 5533.
52. Chen, H. S.; Lo, B.; Hwang, J. Y.; Chang, G. Y.; Chen, C. M.; Tasi, S. J.; Wang, S. J. J., Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS quantum dots synthesized from ZnO. *J Phys Chem B* **2004**, 108, (50), 19566.
53. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals. *J Phys Chem B* **1998**, 102, (19), 3655.
54. Li, Y.; Ding, Y.; Qian, Y.; Zhang, Y.; Yang, L., A Solvothermal Elemental Reaction To Produce Nanocrystalline ZnSe. *Inorg Chem* **1998**, 37, (12), 2844.

55. Peng, X. G.; Manna, L.; Yang, W. D.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P., Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature***2000**, 404, (6773), 59.
56. Zhu, J.; Koltypin, Y.; Gedanken, A., General Sonochemical Method for the Preparation of Nanophasic Selenides: Synthesis of ZnSe Nanoparticles. *Chem Mater***2000**, 12, (1), 73.
57. Quinlan, F. T.; Kuther, J.; Tremel, W.; Knoll, W.; Risbud, S.; Stroeve, P., Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles. *Langmuir***2000**, 16, (8), 4049.
58. Lv, R.; Cao, C.; Zhai, H.; Wang, D.; Liu, S.; Zhu, H., Growth and characterization of single-crystal ZnSe nanorods via surfactant soft-template method. *Solid State Commun***2004**, 130, (3-4), 241.
59. Tang, K.-B.; Qian, Y. T.; Zeng, J. H.; Yang, X. G., Solvothermal route to semiconductor nanowires. *Adv Mater***2003**, 15, (5), 448.
60. Dusastre, V.; Omar, B.; Parkin, I. P.; Shaw, G. A., Convenient, room-temperature, amine-assisted routes to metal sulfides, selenides and tellurides. *J Chem Soc-Dalton Trans* **1997**, (19), 3505.
61. Li, Y.; Liao, H.; Ding, Y.; Fan, Y.; Zhang, Y.; Qian, Y., Solvothermal Elemental Direct Reaction to CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanorod. *Inorg Chem***1999**, 38, (7), 1382.
62. Dong, Y. J.; Peng, Q.; Li, Y. D., Semiconductor zinc chalcogenides nanofibers from 1-D molecular precursors. *Inorg Chem Commun***2004**, 7, (3), 370.

Capítulo 4

*Nanoestructuras de
sulfuretos de
lantanídeos*

4.1	Introdução.....	- 137 -
4.2	Síntese e caracterização de dietilditiocarbamatos de lantanídeo (III)	- 140 -
4.3	Nanoestruturas de sulfuretos de Eu (II).....	- 143 -
4.3.1	Propriedades ópticas.....	- 146 -
4.3.2	Propriedades estruturais e de superfície.....	- 148 -
4.3.3	Propriedades morfológicas	- 153 -
4.3.4	Propriedades magnéticas.....	- 161 -
4.4	Nanoestruturas de sulfureto de Er (II).....	- 167 -
4.4.1	Propriedades ópticas.....	- 168 -
4.4.2	Propriedades estruturais e de superfície.....	- 169 -
4.4.3	Propriedades morfológicas	- 173 -
4.4.4	Propriedades magnéticas.....	- 174 -
4.5	Conclusão.....	- 177 -
4.6	Referências	- 178 -

4.1 Introdução

Os materiais nanocristalinos têm atraído muita atenção nomeadamente porque as suas propriedades físicas dependem do tamanho de partícula e são diferentes dos materiais macrocristalinos.¹⁻⁴ Durante a última década, tem sido utilizado uma série de métodos químicos em solução para a preparação de NPs semicondutoras, incluindo reacções a elevada temperatura envolvendo precursores moleculares.^{5, 6} Recentemente foi descrito a síntese de nanopartículas de EuS usando o método dos precursores unimoleculares para a preparação de NPs de qualidade elevada.^{5, 7-11}

Durante o século passado os monocalcogenetos de lantanídeos foram razoavelmente estudados pelas suas propriedades magnéticas e electrónicas.¹²⁻²⁶ Existe um grande grupo de monocalcogenetos de lantanídeos que é menos conhecido, sendo que os mais estudados têm sido os sulfuretos e óxidos de Eu, Gd e Sm.

Estes compostos contêm iões de elementos 4f cujo momento magnético provém de electrões 4f que participam fracamente na formação da ligação química. Os monocalcogenetos de lantanídeos cristalizam numa estrutura cúbica tipo NaCl. Os modelos teóricos existentes utilizados no estudo das propriedades magnéticas baseiam-se geralmente neste tipo de estudos.

Os monocalcogenetos de lantanídeos possuem condutividade metálica (à excepção dos monocalcogenetos de Sm, Eu e Yb). Devido a esta característica estes materiais são

convenientes para demonstrarem troca de interações *s-f*. A investigação dos monocalcogenetos dos elementos *4f* apresenta dificuldades:

- A reactividade química destes materiais é elevada e a maioria destes compostos são oxidados ao ar.
- Na maioria dos casos estes materiais são ligeiramente não estequiométricos.

Estes calcogenetos tanto podem ser semicondutores como metálicos, dependendo do estado de oxidação dos iões lantanídeos. Existem diversos estudos das modificações electrónicas ocorridas a diversas pressões para os monocalcogenetos de Sm,^{16, 17} Tm,²⁷ Nd,²¹ Tb,²³ e Eu,²⁸ mas também das propriedades magnéticas destes semicondutores.^{14, 15, 21, 23, 29} Particularmente, os monocalcogenetos de európio, EuE (E=O, Se, S, Te) foram extensamente estudados desde os anos 60.¹² Estes calcogenetos formam uma categoria de semicondutores magnéticos, revelando uma diversidade de propriedades magnéticas. O EuS tem servido frequentemente como modelo de Heisenberg.^{28, 30}

É possível verificar que à escala nano não existem muitos contributos no estudo destes compostos uma vez que se tratam de materiais difíceis de sintetizar. Aliás, a esta escala apenas se encontram trabalhos relativos à síntese de nanopartículas de EuS e as suas propriedades.^{8-11, 31} O estudo do efeito do tamanho de partícula nas propriedades magnéticas é muito interessante nos calcogenetos de európio(II). Diversos estudos a pressão elevada demonstram que a temperatura de Curie T_c é bastante sensível, tanto à distância Eu-Eu como à energia do hiato óptico.²⁹ O EuS é um semicondutor ferromagnético com uma temperatura de Curie (T_c) de 16.8K, um hiato óptico de 1.6 eV. O EuS nanocristalino tem interesse como material optomagnético,^{30, 32} sendo um material promissor como componente na fabricação de dispositivos que responderam a estímulos magnéticos, eléctricos e ópticos. Tal descoberta sugere possíveis aplicações optoelectrónicas para os nanocristais de EuS em isoladores ópticos e memórias ópticas.

Nesta linha de investigação, o modo como as propriedades colectivas de agrupamentos de nanopartículas se desenvolvem a partir dos nanocristais individuais é muito revelante, sendo este assunto ainda pouco compreendido ao nível da Ciência do Estado Sólido. Neste contexto, os nanocristais com tendência a auto-organizarem-se em nanoestruturas mais complexas tornam-se sistemas de estudo interessantes e este parece ser o caso do EuS nanométrico.^{8-11,}

33

A hipótese de alterar a superfície destas nanoestruturas e eventuais supre-estruturas resultantes, torna-se assim especialmente interessante, encapsulando-as numa matriz polimérica, a perspectiva de utilizar partículas inorgânicas em matrizes poliméricas é uma

possibilidade de explicar novas propriedades ópticas e magnéticas e, conseqüentemente, novas aplicações.^{34, 35} É possível preparar partículas nanocompósitas pela polimerização heterofásica,³⁶ heterocoagulação³⁷ e auto-construção camada-a-camada (LbL)³⁸. De entre estes métodos, a polimerização heterofásica tem sido a mais utilizada. Neste método, as partículas nanocompósitas são preparadas através de uma polimerização de fase aquosa na presença de partículas inorgânicas via uma polimerização em suspensão, dispersão/emulsão ou miniemulsão. A polimerização por miniemulsão tem sido descrita como uma via excelente para a obtenção de partículas nanocompósitas homogêneas.³⁹⁻⁴³ Na polimerização por miniemulsão, a nucleação da partícula ocorre maioritariamente, dentro de uma gota submicrométrica de monómero.^{41, 44-48} Cada gota de miniemulsão funciona como um nanoreactor em que as partículas inorgânicas se encontram dispersas no monómero. Algumas características do sistema de polimerização por miniemulsão oferecem vantagens para a capsulação de nanopartículas, especificamente a capacidade de nuclear todas as gotas contendo partículas inorgânicas, um bom controlo no tamanho da gota e da distribuição de tamanhos, e a dispersão directa das nanopartículas no monómero.

Este capítulo encontra-se dividido em três partes principais. A primeira consiste na síntese e caracterização de precursores unimoleculares de dietilditiocarbamato de lantanídeos (III). A segunda e terceira parte consistem na investigação de técnicas de termólise para a síntese e caracterização de monocalcogenetos de lantanídeos e posterior incorporação das nanopartículas de LnS (EuS e ErS) numa matriz polimérica, Neste contexto, foram sintetizadas e caracterizadas nanopartículas de EuS e, supõe-se que pela primeira vez, nanopartículas de ErS.

4.2 Síntese e caracterização de dietilditiocarbamatos de lantanídeo (III)

Para a síntese dos sulfuretos de lantanídeos foi utilizado o método inicialmente descrito por Trindade *et al.*^{7, 49} para a decomposição de precursores unimoleculares em solventes de alto ponto de ebulição. Este método foi posteriormente utilizado na síntese de EuS .^{8-11, 31} Os precursores utilizados neste caso têm sido ditiocarbamatos de Eu(III) . Pelo que estes compostos foram primeiramente preparados e devidamente caracterizados. Os ditiocarbamatos de lantanídeos foram sintetizados com a ajuda do licenciado João Costa.

Os ditiocarbamatos são ligandos aniônicos que se caracterizam por apresentarem dois átomos de enxofre que podem estabelecer ligações com um metal e apresentam a fórmula geral $\text{RR}'\text{NCS}_2^-$, onde R e R' representam grupos alquila. Os ditiocarbamatos, depois de coordenados ao ião lantanídeo, apresentam ligações enxofre-lantanídeo, tornando-os potenciais precursores na síntese de sulfuretos de lantanídeos.^{11, 50}

A síntese dos dietilditiocarbamatos de lantanídeo aqui utilizado foi descrita anteriormente por Su *et al.*⁵¹, Ivanov *et al.*^{50, 52} e, mais recentemente, por Regulacio *et al.*¹¹ Tratam-se de complexos de Ln(III) com três ligandos de dietilditiocarbamato (bidentado) e um ligando heterocíclico bidentado (ex. 1,10-fenantrolina) que se encontram ligados ao catião central de Ln(III) . Na Figura 4.1 está representada a estrutura do composto $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$. Su *et al.*⁵¹ preparam complexos dos lantanídeos (III) com dietilditiocarbamato e 2,2'-bipiridilo, enquanto outros grupos de investigação descreveram os compostos análogos com 1,10-fenantrolina, em vez do 2,2'-bipiridilo.^{11, 50, 52} Estes compostos foram descritos como sendo isoestruturais, para o mesmo ligando e variando o ião Ln .^{11, 53}

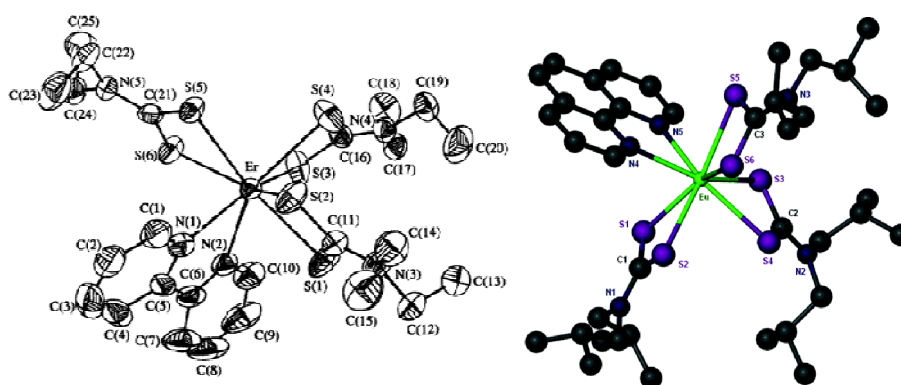
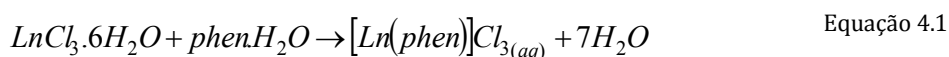


Figura 4.1 – Estrutura do complexo $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$ (esquerda) e $[\text{Eu}(\text{Bu}_2\text{dtc})_3(\text{phen})]$ (direita).^{11, 51}

Foram sintetizados vários complexos do tipo $[Ln(Et_2dtc)_3phen]$ e $[Ln(Et_2dtc)_3bipy]$ com $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb$ e Er . O grupo etilo da cadeia do ditiocarbamato foi mantido para todos os complexos sintetizados. Aparentemente a síntese destes precursores envolve dois passos consecutivos. Para o caso em que se utiliza a 1,10-fenantrolina, ocorre (Equação 4.1) a introdução de um ligando neutro na esfera de coordenação do íon lantanídeo que reage imediatamente com uma solução de dietilditiocarbamato de sódio (Equação 4.2), formando um precipitado. A adição de uma solução aquosa de $Na(Et_2dtc) \cdot H_2O$ dá origem a complexos em esfera de coordenação saturada e resistente à hidrólise, fazendo com que seja possível realizar esta síntese em meio aquoso.⁵²



A composição química dos complexos preparados, $[Ln(Et_2dtc)_3phen]$ e $[Ln(Et_2dtc)_3bipy]$, foi determinada recorrendo à análise elementar dos sólidos cristalinos obtidos. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 4.1 e encontram-se razoavelmente de acordo com os calculados para uma estrutura molecular do tipo $[Ln(Et_2dtc)_3phen]$ e $[Ln(Et_2dtc)_3bipy]$, respectivamente.

Tabela 4.1 – Dados relativos à análise elementar dos complexos sintetizados.

Precursor	Cor	Análise Elementar		
		C %	N %	H %
Sm(Et₂dtc)₃phen	Branco sujo	42,68 (41,82)	5,02 (4,94)	8,80 (9,03)
Sm(Et₂dtc)₃bipy	Verde-claro	40,05 (39,96)	8,98 (9,32)	5,19 (5,10)
Eu(Et₂dtc)₃phen	Laranja	40,65 (41,74)	8,64 (9,01)	4,91 (4,93)
Eu(Et₂dtc)₃bipy	Vermelho tijolo	34,30 (39,88)	4,67 (5,09)	7,65 (9,30)
Gd(Et₂dtc)₃phen	Branco	42,46 (41,46)	8,87 (8,95)	5,03 (4,90)
Gd(Et₂dtc)₃bipy	Branco sujo	33,72 (39,60)	8,70 (9,24)	4,98 (5,05)
Tb(Et₂dtc)₃phen	Branco	41,34 (41,37)	8,68 (8,93)	4,93 (4,89)
Tb(Et₂dtc)₃bipy	Verde claro	39,93 (39,51)	5,29 (5,04)	8,98 (9,22)
Er(Et₂dtc)₃phen	Amarelo	39,26 (40,93)	7,76 (8,84)	4,46 (4,83)
Er(Et₂dtc)₃bipy	Rosa	38,63 (39,08)	4,89 (4,99)	8,64 (9,12)

Os espectros de infravermelho e Raman destes compostos mostram as bandas vibracionais características dos ligandos **dtc** e **phen** (ou **bipy**) mas carecem das bandas de absorção da água na região de 3200-3600 cm⁻¹. O ligando fenantrolina (ou bipyridilo) tem um papel importante porque ao ser adicionado antes do dietilditiocarbamato, impede a coordenação do ião lantanídeo (III) à água. Este ponto é relevante para a preparação dos sulfuretos de lantanídeos (II), dado que é conhecido o carácter oxofílico dos iões de Ln.

Tabela 4.2 - Bandas vibracionais características dos precursores tipo [Ln(Et₂dtc)₃phen] e [Ln(Et₂dtc)₃bipy].

Precursor	Número de onda (cm ⁻¹) e intensidade relativa ^{a,b}			
	ν (N-H)	ν(C-N)	ν(C-S)	
Sm(Et₂dtc)₃ bipy	1593 m	1565 m	1483 fr	1007 f
	<i>1593 f</i>	<i>1565 fr</i>	<i>1489 mf</i>	<i>1007 f</i>
Sm(Et₂dtc)₃phen	1623 m	1589 m	1482 mf	1004 f
	<i>1623 fr</i>	<i>1601 fr</i>	<i>1482 m</i>	<i>992 f</i>
Eu(Et₂dtc)₃ bipy	1593 f	1565 m	1482 mf	1008 m
	<i>1594 mf</i>	<i>1566 f</i>	<i>1489 f</i>	<i>1007 f</i>
Eu(Et₂dtc)₃phen	1623 m	1604 mfr	1482 mf	1000 f
	<i>1624 m</i>	<i>1602 m</i>	<i>1483 f</i>	<i>994 fr</i>
Gd(Et₂dtc)₃ bipy	1593 f	1565 m	1483 mf	1009 m
	<i>1594 mf</i>	<i>1566 m</i>	<i>1489 f</i>	<i>1007 f</i>
Gd(Et₂dtc)₃phen	1624 m	1590 m	1482 mf	1001 f
	<i>1625 m</i>	<i>1602 m</i>	<i>1483 m</i>	<i>993 fr</i>
Tb(Et₂dtc)₃ bipy	1594 f	1565 fr	1480 mf	1009 f
	<i>1594 mf</i>	<i>1566 m</i>	<i>1489 f</i>	<i>1007 f</i>
Tb(Et₂dtc)₃phen	1624 fr	1590 fr	1482 mf	1002 f
	<i>1625 m</i>	<i>1603 m</i>	<i>1484 m</i>	<i>993 fr</i>
Er(Et₂dtc)₃ bipy	1595 f	1565 fr	1483 mf	1008 f
	<i>1595 mf</i>	<i>1566 m</i>	<i>1489 f</i>	<i>1008 f</i>
Er(Et₂dtc)₃phen	1624 fr	1589 mfr	1482 m	1004 f
	<i>1624 fr</i>	<i>1603 m</i>	<i>1483 mfr</i>	<i>997 fr</i>

^a Em itálico encontram-se as frequências de vibração das bandas em Raman.

^b mf: muito forte; f: forte; m: médio; fr: fraco; mfr: muito fraco.

Na Tabela 4.2 encontram-se as bandas vibracionais (diagnóstico) atribuídas a partir dos resultados de espectroscopia de infravermelho e de Raman. Para todos os complexos, a presença de uma única banda $\nu(\text{C-N})$ entre $1480\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ a um número de onda mais elevado que o ligando livre (1469 cm^{-1}), associado a uma única banda forte $\nu(\text{C-S})$ entre $991\text{-}1008\text{ cm}^{-1}$, denota que o ligando ditiocarbamato é bidentato nestes complexos.⁵¹ As bandas entre $1591\text{-}1598$ e $1561\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$, $1622\text{-}1625$ e $1570\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ estão associadas às frequências características do 2,2'-bipiridilo e 1,10-fenantrolina, respectivamente.

Os resultados anteriores, e a respectiva literatura publicada permitem concluir que os compostos preparados são os dietilditiocarbamato de Ln (III).

4.3 Nanoestruturas de sulfuretos de Eu (II)

A decomposição térmica de precursores unimoleculares tem demonstrado ser um método eficaz para a síntese de calcogenetos metálicos nanocristalinos.^{7, 49, 54-56} Têm sido utilizados vários agentes passivantes da superfície dos nanocristais, tais como o ácido oleico, óxido de trioctilfosfina (TOPO), hexadecilamina (HDA) ou a oleilamina (OL). Estes compostos são utilizados como ligandos, passivando a superfície das NPs durante a sua preparação. Em vários casos tem sido observado que o controlo da morfologia durante a síntese é problemático devido à existência de impurezas, que tendem a adsorver à superfície do nanocristal, impedindo o seu crescimento.⁵⁷

Os ligandos bidentados, tais como a **phen** ou **bipy**, podem actuar de modo análogo a impurezas e influenciar o processo de cristalização do sulfureto de lantanídeo.⁸ Por exemplo, diversos investigadores mostraram que pequenas variações nas condições de decomposição do precursor de lantanídeo dão origem a diferenças na morfologia final dos nanocristais de EuS.⁸⁻¹⁰ Tal poderá ser explicado como um balanço entre a cinética de crescimento do EuS com a adsorção e cinética lenta de desorção da **phen** (ou **bipy**) à superfície das partículas. É difícil prever qual o resultado final nas nanopartículas sintetizadas sob várias condições de síntese, uma vez que existe a possibilidade de espécies intermediárias resultantes do processo de decomposição do precursor, ligarem-se à superfície e alterar a morfologia final do nanocristal. Esta situação torna-se mais complicada quando se considera a gama de solventes com capacidade de coordenação disponíveis para ligar à superfície da NP, nomeadamente o solvente utilizado para passivar a superfície. Para diminuir a probabilidade de formação de intermediários desconhecidos, foi utilizada neste trabalho a oleilamina, que

funciona simultaneamente como solvente e estabilizador de modo a prevenir a agregação e oxidação das NPs.

Foram ensaiadas sucessivas vezes a decomposição de vários precursores descritos no subcapítulo anterior, nomeadamente o $[\text{Gd}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$, $[\text{Gd}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{bipy}]$, $[\text{Tb}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$ e o $[\text{Sm}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$. Utilizando estas condições de síntese foi possível obter os sulfuretos de Eu(II) e Er(II). Nas restantes situações obteve-se um sólido branco que se supõe ser o óxido de Ln(III). Pelo que decidiu-se investigar em mais detalhe os sistemas ErS e EuS, nomeadamente a capsulação por polímeros neste último.

Quando combinadas as NPs de EuS com polímeros a um nível nanométrico, o material resultante poderá ter interesse no campo dos nanodispositivos poliméricos. Sendo assim, o estudo do NCmp contendo EuS torna-se apelativo em termos académicos, em particular considerando o EuS como um modelo comum de um íman de Heisenberg. Até à data, trata-se da primeira descrição de uma síntese *in-situ* de um NCmp polímero/EuS com morfologia bem definida e propriedades magnéticas.⁵⁸

Uma característica comum e importante do método do precursor unimolecular, usando solventes de alto ponto de ebulição, é que as partículas preparadas encontram-se passivadas à superfície com moléculas do solvente, neste caso a oleilamina, deixando as cadeias hidrofóbicas orientadas para a solução (bulk). Consequentemente estas nanopartículas são facilmente dispersas em meios apolares tanto como o tolueno ou o n-hexano mas também em monómeros líquidos, neste caso o estireno e o *t*-acrilato de butilo. Pelo que, em princípio, o encapsulamento das nanopartículas de EuS por polimerização *in-situ* por miniemulsão não requer a derivatização posterior da superfície. Com esta técnica de polimerização pretende-se encapsular as NPs durante o processo de síntese da matriz polimérica. Nesta miniemulsão, as gotas de monómero contêm um agente hidrófobo de hexadecano (HD) e uma quantidade considerável de NPs de EuS, que são estabilizadas, numa solução aquosa, pelo surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS). A polimerização foi iniciada utilizando AIBN ou KPS. Quando foi utilizado o AIBN, este foi adicionado à mistura contendo o monómero antes de emulsionar. Pelo contrário, quando foi utilizado o KPS, este foi adicionado à emulsão final. A mistura foi agitada magneticamente durante 30 minutos e, de seguida, foi submetida a ultra-sons durante 7 minutos. Obteve-se assim uma emulsão estável. As gotas de monómero, estabilizadas pelo surfactante, contêm o monómero, o hidrófobo e as NPs e constituem os “nanoreactores” onde irá ocorrer a polimerização. A polimerização decorreu num reactor de vidro específico, à temperatura de $70 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 4 horas. O NCmp final é homogéneo,

tendo uma ligeira coloração roxa devido à presença das NPs (Figura 4.2). Não foram identificados agregados macroscópicos na emulsão final.



Figura 4.2 – Fotografia de amostras de NPs de EuS em tolueno (esquerda) e da emulsão de PS/EuS em água (direita).

Neste trabalho foi estudada a utilização da polimerização radicalar *in-situ* em miniemulsão, para preparar NCmps do tipo NPs/polímero com duas matrizes poliméricas distintas: poli(estireno) (PS) e poli(*t*-acrilato de butilo) (*t*Bu); bem como com dois tipos de iniciador: 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) e persulfato de potássio (KPS). As vantagens da utilização deste tipo de polimerização foram enunciadas na introdução geral, onde se realizou uma exposição pormenorizada desta técnica. As propriedades magnéticas dos NCmps obtidos foram investigadas e comparadas com as nanopartículas isoladas, tal como adiante será discutido.

Como foi referido atrás, os únicos precursores que deram origem a monocogentos de lantanídeos (II) foram os de Eu(III) e o de Er(III). Foi estudado o processo de decomposição térmica dos dialquilditiocarbamatos de Eu (III), com vista a analisar a hipótese de uma futura utilização como precursores para a preparação de EuS. Tanto o precursor de Eu[Et₂dtc]₃(phen) como o de Eu[Et₂dtc]₃(bipy) decompõem, sob N₂, de igual modo, num único passo entre 250-350°C (Figura 4.3). Para o caso do Eu[Et₂dtc]₃(phen) este teve uma perda de massa de 68.7%. Se considerarmos que o produto obtido será EuS, a perda de massa teórica seria 76.3%. Para o precursor Eu[Et₂dtc]₃(bipy) este obteve uma perda de massa de 66.2%. Considerando como produto resultante o EuS estaria previsto uma perda de massa de

75.5%. As diferenças dos valores teóricos para os obtidos experimentalmente subsiste devido à existência de carbono residual que influencia o valor da perda de massa.

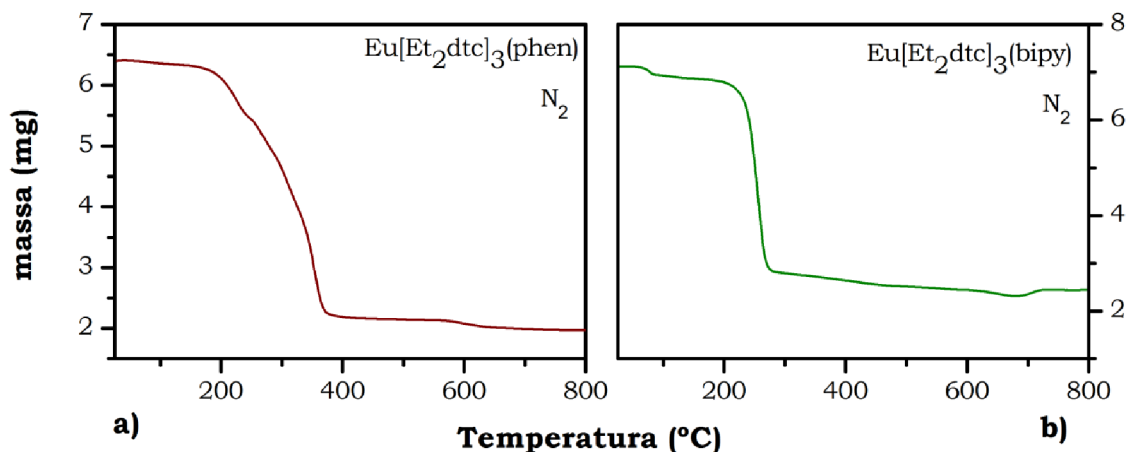
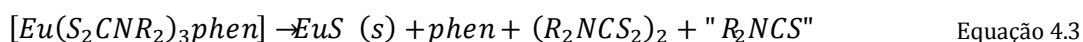


Figura 4.3 - Curva termogravimétrica dos precursores: a) $\text{Eu}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{phen})$ e b) $\text{Eu}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{bipy})$, sob N_2 .

A decomposição dos precursores de $\text{Eu}(\text{III})$ resulta na formação de EuS , ocorrendo claramente uma reacção de oxidação-redução. Regulacio *et al.*¹¹ estudaram a pirólise a seco do precursor $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$, isolando o óleo formado durante a sua decomposição. Utilizando GC-MS, este grupo de investigadores observou no espectro de massa picos atribuídos à **phen** e a espécies oxidadas, nomeadamente $(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2$, $(\text{Et}_2\text{NCS})_2\text{S}$, $(\text{Et}_2\text{NCS})^+$ e a tetra-etil tiourea $(\text{Et}_2\text{NCSN}(\text{Et}_2)_2)$. Foi então proposto por este grupo que a termólise de precursores do tipo $[\text{Eu}(\text{S}_2\text{CN} \text{R}_2)_3\text{phen}]$ ocorre via:



No entanto verificaram também que se formavam produtos adicionais, sugerindo que o mecanismo envolvido será mais complexo do que a reacção descrita na Equação 4.3.

4.3.1 Propriedades ópticas

De seguida procedeu-se à decomposição térmica dos precursores unimoleculares de $\text{Eu}(\text{III})$ em solventes de elevado ponto de ebulição, nomeadamente a mistura OL/TOP. Na Figura 4.4 encontra-se o espectro de UV/vis das NPs de EuS e o espectro de reflectância

difusa do NCmp de PS/EuS. O espectro de reflectância difusa dos precursores de Eu(III) apresentam uma banda proeminente centrada a 450 nm que poderá ser atribuído a uma transferência de carga entre o metal e o ligando. O espectro de absorção das NPs de EuS evidencia um pico centrado aproximadamente a 500 nm (Figura 4.4), que é atribuído a uma transição $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(^7F_1)5d(t_{2g})^1$ do európio (II).^{8, 10}

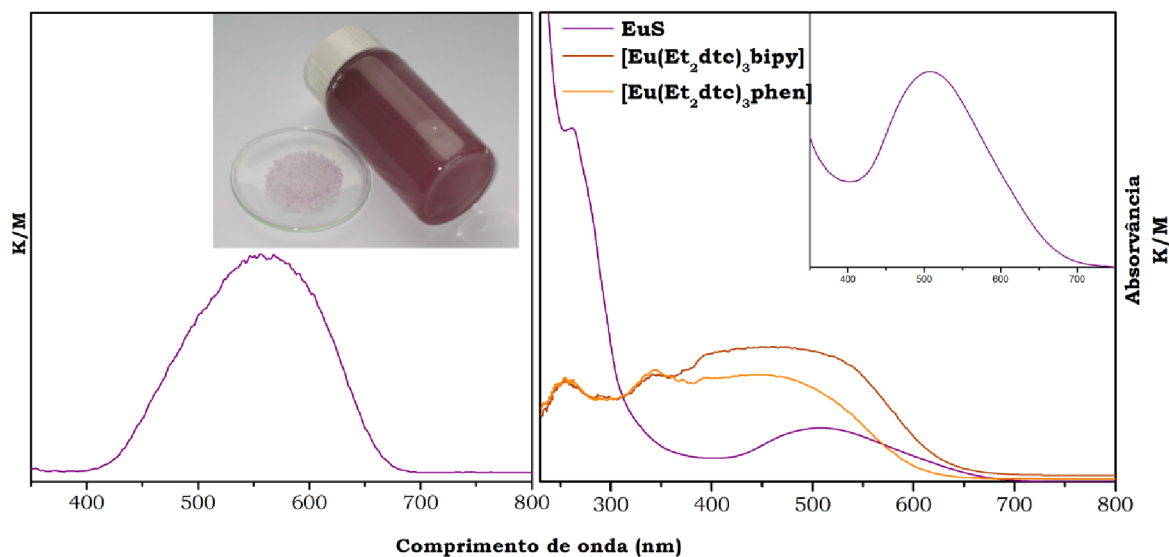


Figura 4.4 – Espectros ópticos de absorção das NPs de EuS, do NCmp de PS/EuS e dos precursores Eu[Et₂dtc]₃(phen) e Eu[Et₂dtc]₃(bipy). Na fotografia inserida encontra-se o NCmp em pó e disperso em água e no gráfico inserido, um pormenor do espectro electrónico.

O raio do excitão de Bohr previsto para o EuS é ~ 0.5 nm³⁰. Pelo que comparando com nanocristais de outros semicondutores, por exemplo II/VI, não se prevê a ocorrência de efeitos de confinamento quântico para as dimensões aqui estudadas (~ 8 nm). De facto, esta banda não apresentou desvios relacionados com o tamanho das NPs para quaisquer amostras preparadas, sendo que não aparece quando se trata deste material macrocristalino. A banda que se encontra aproximadamente a 260 nm está relacionada com uma transição por transferência de carga ligando-metal S-Eu^{II}.^{8, 10} A transição iónica $f-d$ é sensível ao ambiente do campo cristalino porque o nível de energia da orbital d é facilmente afectado pelo ambiente iónico. Sendo assim a absorção dos calcogenetos de európio depende não apenas do tamanho de partícula, mas também da morfologia, temperatura, ambiente à superfície e campo magnético.⁵⁹

Apesar do material semiconductor ter sido encapsulado como um agrupamento de nanopartículas, as imagens de TEM sugerem que as NPs não sofrem degradação pela

presença de radicais livres (excepto no caso do iniciador KPS). Sendo assim, as NPs que se encontram incorporadas pela matriz polimérica, permanecem como unidades próprias, não perdendo a sua individualidade (Figura 4.4). Uma evidência para a presença de NPs de EuS incorporadas na matriz polimérica é uma banda centrada a cerca de 550 nm no espectro óptico. Comparando com o espectro das NPs de EuS originais esta banda é mais larga mas tal como neste caso, deve-se à transição electrónica $4f^7(^8S_{7/2}) \rightarrow 4f^6(^7F_J)5d(t_{2g})^1$ que ocorre nos iões Eu^{2+} ,^{9, 11} esta banda dá a cor roxa ao NCmp.

4.3.2 Propriedades estruturais e de superfície

A estrutura cristalina do EuS é cúbica de faces centradas, tipo NaCl.⁸⁻¹⁰ Um padrão de difracção de raios-X de pós das NPs e do NCmp PS/EuS preparados encontra-se na Figura 4.5. O DRX evidencia uma cristalinidade razoável e um tamanho pequeno das nanopartículas de EuS, dado o alargamento dos picos. No entanto, as reflexões de Bragg são todas atribuídas ao sulfureto de európio (II) puro. O tamanho médio das NPs isoladas e encapsuladas no NCmp foi estimado pela equação de Scherrer e o perfil de DRX, usando as reflexões (111), (200) e (220), tendo estas 8 nm de diâmetro em ambos os casos. Este valor encontra-se em concordância com as imagens de TEM obtidas para as nanoesferas (7.9 ± 1.8 nm) e para as NPs incorporadas (8.0 ± 1.5 nm), como se poderá verificar na Figura 4.15.

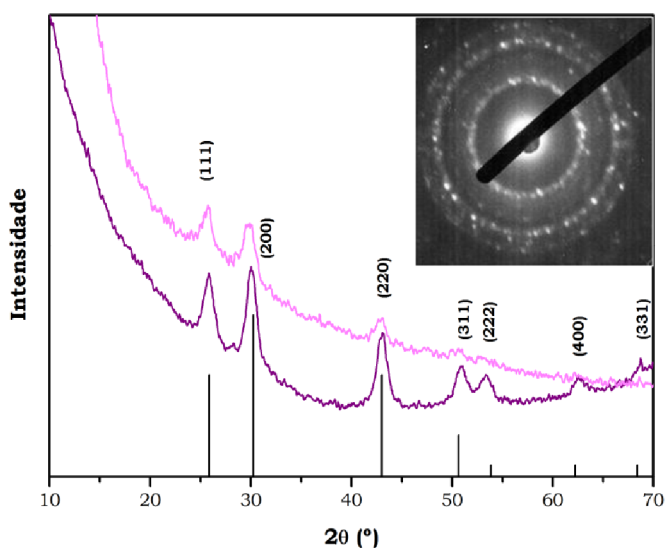


Figura 4.5 – Difractograma de raios-X de pós das nanoesferas de EuS (roxo) e NCmp de PS/EuS (rosa). As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do EuS (ficha ICDDPDF nº 00-003-0648). No gráfico inserido encontra-se o SAED das NPs e uma fotografia das NPs dispersas em tolueno e o NCmp em pó.

Conseguiu-se obter confirmação da presença de moléculas de oleilamina à superfície das NPs de EuS através do registo dos espectros de infravermelho (IV) das amostras. Os nanocristais de EuS foram previamente lavados com uma mistura de isopropanol:metanol (3:1). O espectro de IV apresenta as bandas vibracionais características da oleilamina; 3220, 3119 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$); 2919, 2849 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$); 1466 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$). A banda a cerca de 200-340 cm^{-1} atribuída à ligação Eu-S,⁵⁹ não é observada devido à interferência do KBr nessa zona do espectro. Foi efectuada espectroscopia de infravermelho por reflectância total atenuada (ATR do inglês *Attenuated Total Reflection*). Neste caso a ausência de KBr poderia facilitar a observação desta banda. Na Figura 4.7 encontram-se os espectros de IV e ATR-IV e verifica-se ligeiras diferenças nos espectros, provavelmente devido ao efeito de interferência do KBr nessa zona. No entanto é possível visualizar um pequeno pico a 294 cm^{-1} que poderá eventualmente ser atribuído à ligação Eu-S.

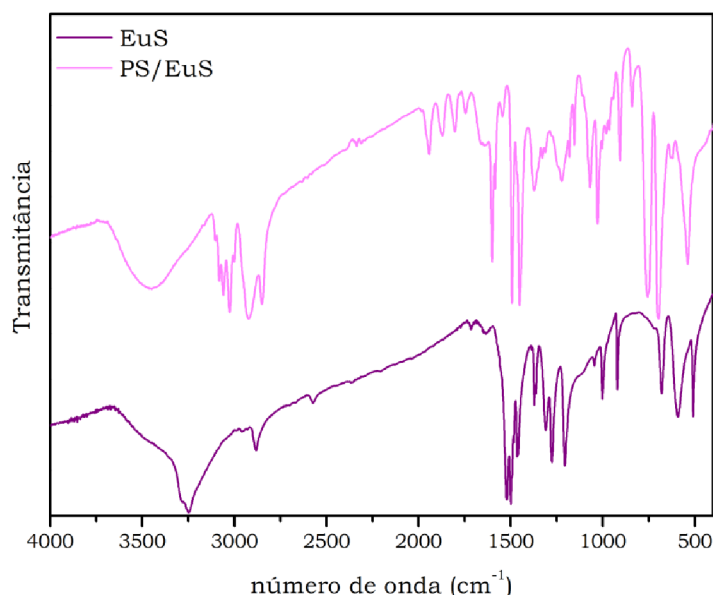


Figura 4.6 – Espectros de IV de NPs de EuS/OL e do NCmp de PS/EuS.

De modo a confirmar a presença da matriz polimérica no NCmp preparado de PS/EuS, foi efectuada um espectro de IV deste (Figura 4.6). Este apresenta as bandas vibracionais características do poli(estireno): 3000-3100 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ aromático) e 2800-2900 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ alifático). Com a capsulação das NPs pela matriz polimérica já não são visíveis as bandas características da OL, devido à quantidade de polímero ser muito superior.

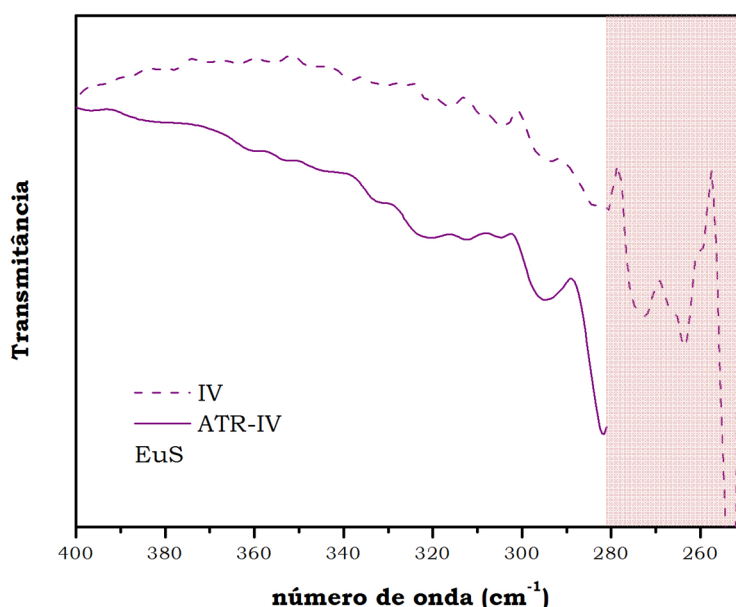


Figura 4.7 - Espectros de IV e de ATR-IV das NPs de EuS/OL.

Foi efectuada espectroscopia fotoelectrónica de Raios X (XPS – do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) nas amostras de EuS (Figura 4.8). Esta técnica consiste em incidir uma amostra com raios-X e registar o espectro da energia de ligação. O XPS é uma das técnicas usadas para estudar e medir a composição química de camadas superficiais de materiais. O processo fotoeléctrico é um processo de interacção directa do fóton com o átomo. As energias cinéticas do fotoelectrão e do electrão Auger são características de cada elemento; assim a distribuição de energia dos electrões emitidos revela todos os elementos presentes na superfície com excepção do H. A técnica de XPS abrange uma camada de cerca de 50 Å da superfície. Nas NPs de EuS, o desdobramento do pico do enxofre 2p sugere a presença de dois estados de ligação química, provavelmente de sulfureto e sulfito/sulfato. No entanto a estrutura do pico Eu 4d sugere a existência de material num estado não oxidado. No espectro de XPS da zona relativa ao Eu (entre 180-120 eV e 1180-1120 eV), é evidente vários picos com intensidade maioritária correspondente ao Eu(III). Esta será uma indicação para a formação do óxido à superfície. Zhao *et al.* indicam a presença de uma camada superficial oxidada.^{9, 10} Estes autores fizeram um estudo do grau de oxidação ao longo do tempo e verificaram que a capa oxidada aumentava com o tempo, diminuindo a cristalinidade das NPs de EuS.

Na Tabela 4.3 encontram-se as percentagens atómicas de cada elemento nas NPs de EuS. A elevada percentagem de carbono e oxigénio é devido à fita-cola de carbono que é utilizada como suporte. O espectro de Eu 3d não foi considerado uma vez que a diferença da sua

energia de ligação com as outras regiões dão origem a valores irreais.⁶⁰. Consequentemente a parte 3d do espectro é muito mais sensível que a região 4d.⁶⁰

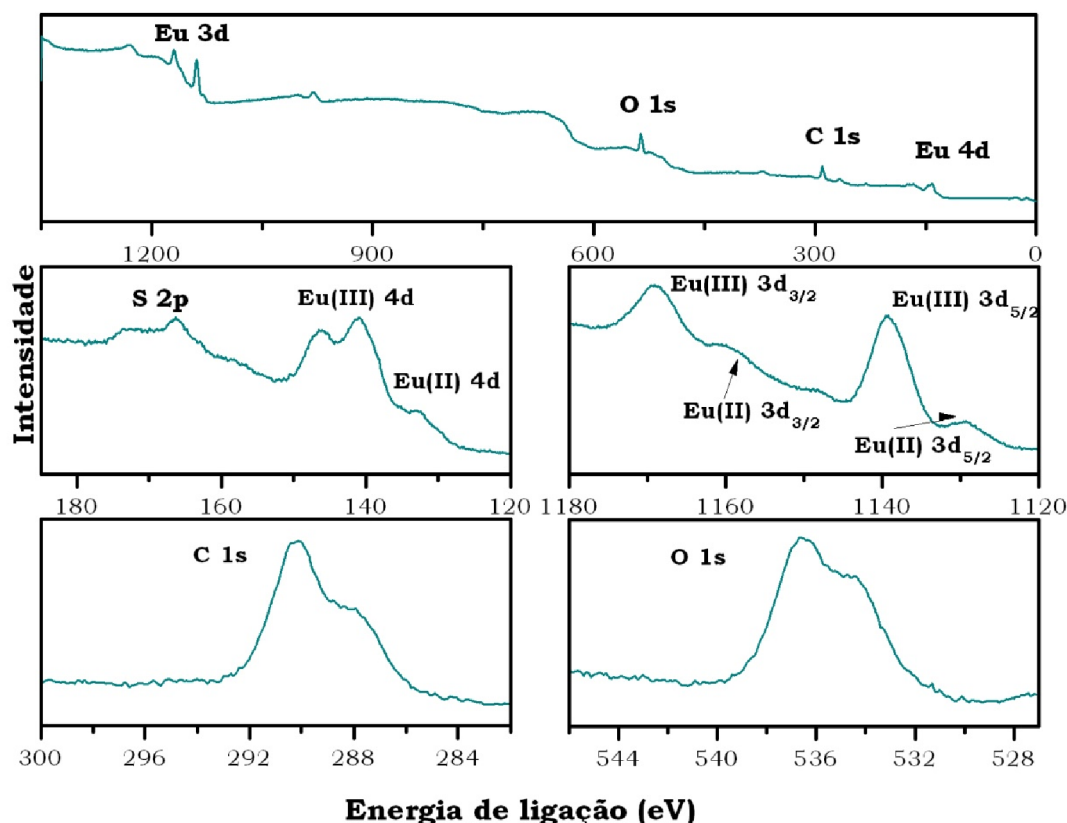


Figura 4.8 – Espectros de XPS de NPs de EuS.

Tabela 4.3 – Concentrações atômicas de cada elemento nas NPs de EuS.

Elemento	Concentração atômica (%)
C 1s	47.02 (*)
O 1s	18.09 (*)
S 2p	22.73
Eu 4d	12.16

(*) Área calculada por síntese, foi apenas considerado o pico de energia mais elevada

Como termo de comparação foi utilizada uma amostra obtida por calcinação, sob N_2 , de $Eu[Et_2dtc]_3(phen)$ a $400^\circ C$. Esta calcinação deu origem a uma mistura de EuS e Eu_2O_2S (comprovado pelo DRX) e os estudos de XPS foram usados para verificar a existência de uma superfície oxidada nas NPs de EuS (Figura 4.9).

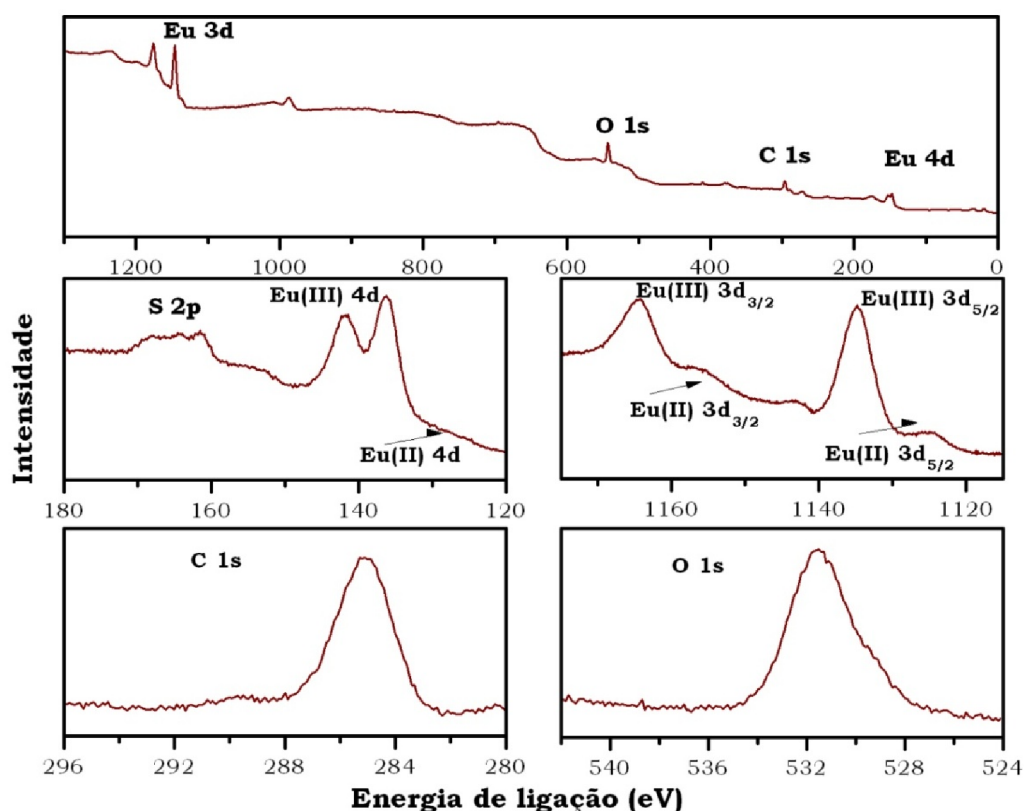


Figura 4.9 – Espectros de XPS da mistura de EuS e $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ macrocristalino.

Tabela 4.4 - Concentrações atômicas de cada elemento na mistura EuS/ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ macrocristalina.

Elemento	Concentração atômica (%)
C 1s	41.94
O 1s	32.56
S 2p	14.81
Eu 4d	10.70

O desdobramento do pico do enxofre 2p sugere a presença de três estados de ligação química, provavelmente de sulfureto, sulfito e sulfato. Na Tabela 4.4 apresentam-se as percentagens atômicas de cada elemento na mistura EuS/ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ macrocristalino. A elevada percentagem de carbono e oxigénio é devido à fita-cola de carbono do suporte da amostra. Aqui a proporção de oxigénio é mais elevada, podendo evidenciar uma camada oxidada maior que no caso das NPs.

Como foi supracitado a técnica de XPS abrange uma camada de cerca de 50 Å da superfície. No caso do NCmp preparado de PS/EuS, abrange apenas a camada de polímero que reveste as partículas semicondutoras.

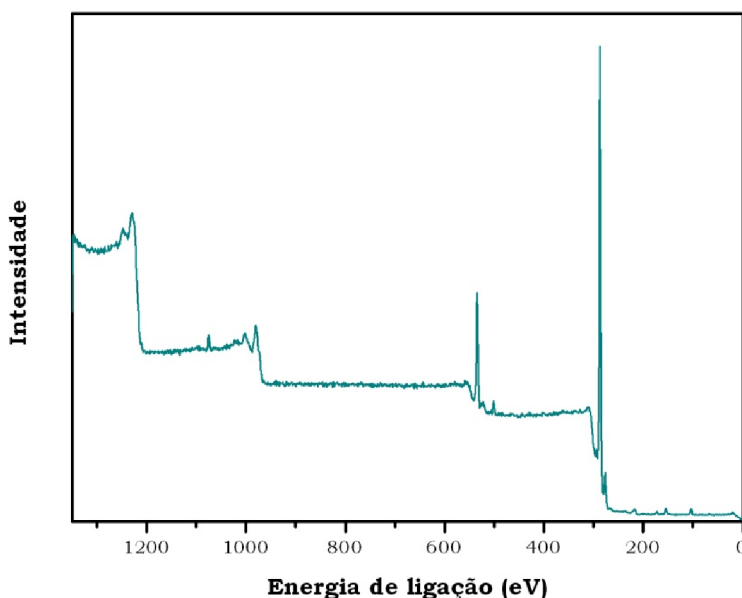


Figura 4.10 - Espectro de XPS de NCmp de PS/EuS.

No espectro de XPS do NCmp apenas foi possível identificar o pico do carbono e do oxigênio (Figura 4.10). A elevada percentagem de carbono e oxigênio poderá ser devido à fita-cola de carbono que é utilizada para fixar a amostra, mas também à matriz polimérica. Uma particularidade interessante é que o espectro de XPS não apresenta qualquer vestígio de európio nem de enxofre, indicando pelo menos uma camada de cerca de 5 nm da matriz polimérica a revestir as nanopartículas semicondutoras.

4.3.3 Propriedades morfológicas

Quando se injectou o precursor em oleilamina a 300°C, obtiveram-se partículas nanocristalinas esféricas monodispersas com um diâmetro médio de 7.9 ± 1.8 nm (Figura 4.11a). Alternativamente quando se juntou o precursor à oleilamina à temperatura ambiente e se aumenta rapidamente a temperatura, as NPs formadas eram cúbicas e apresentavam um tamanho de aresta médio de 7.14 ± 1.22 nm (Figura 4.11b).

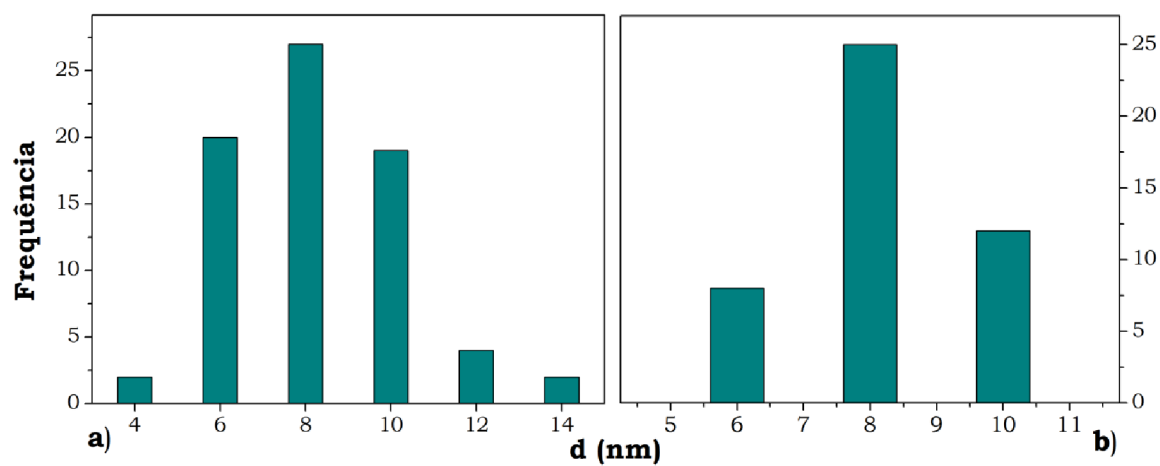


Figura 4.11 – Histograma do tamanho das NPs de EuS: a) nanoesferas e b) nanocubos.

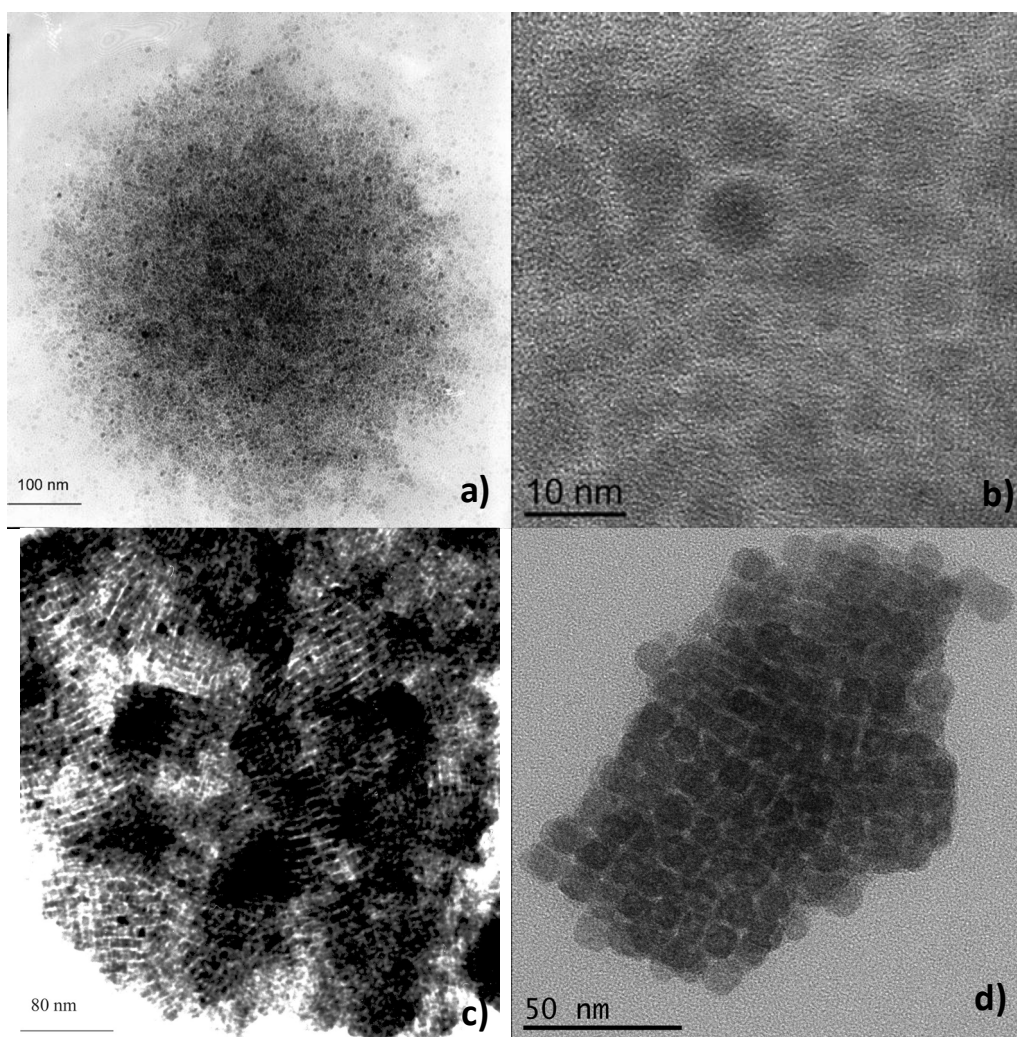


Figura 4.12 – Imagens de TEM de NPs de EuS: a) nanoesferas, b) HRTEM das nanoesferas, c) nanocubos e d) HRTEM dos nanocubos.

Na Figura 4.12 são apresentadas várias imagens de TEM de NPs de EuS/OL. É de salientar, em ambos os casos, a tendência destas partículas de se auto-organizarem, formando supernanoestruturas, quando depositadas na grelha de TEM. Este género de estruturas organizadas tem sido também observado por outros autores.⁸⁻¹⁰ No caso do EuS, não houve influência do precursor utilizado na decomposição, ou seja, tanto o $\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})$ como o $\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})$ deram origem ao mesmo tipo de material. Não houve alteração na morfologia, nem maior ou menor dificuldade na síntese. Na formação das NPs de EuS foi possível verificar que, consoante o método utilizado para as preparar, mantendo o mesmo solvente e precursor, assim se sintetizavam NPs de EuS com morfologias diferentes (Figura 4.12).

Quando as NPs de EuS foram encapsuladas nas matrizes poliméricas, foram variados diversos parâmetros de modo a serem atingidos os melhores resultados em termos de propriedades morfológicas (Tabela 4.5 e Tabela 4.6). Dependendo das condições experimentais, como por exemplo o iniciador utilizado, a morfologia e a composição química do NCmp foi alterado.

Tabela 4.5 – Parâmetros experimentais na polimerização por miniemulsão do estireno (Sty).

Ensaio										
reagentes	Sty1	Sty2	Sty3	Sty4	Sty5	Sty6	Sty7	Sty8	Sty9	Sty10
H ₂ O (g)	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	17.7	35.4	17.7
HD (μL)	97	97	97	97	97	97	97	97	194	097
Monómero (mL)	3.6	3.6	1.8	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	7.2	3.6
SDS (g)	0.06	0.12	0.06	0.06	0.06	0.58	0.06	0.06	0.12	0.58
NaHCO ₃ (g)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.09	0.09	0.03	0.09
Iniciador (g)	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	AIBN	KPS	KPS	AIBN	KPS
	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.04	0.02
Conversão %	53.7	74.4	48.1	82.1	52.4	80.0	53.4	93.7	90.1	93.3

Tabela 4.6 - Parâmetros experimentais na polimerização por miniemulsão do *t*-acrilato de butilo (*t*Bu).

Ensaio			
reagentes	<i>t</i> Bu2	<i>t</i> Bu3	<i>t</i> Bu4
H ₂ O (g)	17.7	17.7	17.7
HD (μL)	97	97	97
Monómero (mL)	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
	4.3	4.7	4.7
SDS (g)	0.58	0.59	0.58
NaHCO ₃ (g)	0.08	0.08	0.01
Iniciador (g)	KPS	KPS	AIBN
	0.02	0.02	0.01
Conversão %	100	56.6	2.2

Por exemplo, quando foi utilizado o iniciador KPS, as NPs de EuS dissolviam, resultando um sólido branco em que as micropartículas finais tinham cerca de 12 μm, com a forma de pevide (Figura 4.13). Estas micropartículas formam-se independentemente do monómero utilizado e por espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS), verificou-se que estas apenas apresentavam o sinal do európio, sem qualquer sinal de enxofre. Este resultado sugere que ocorreu degradação das NPs de EuS, possivelmente devido à acção dos radicais livres. De facto outros autores atribuíram também a presença de radicais livres como explicação para degradação das NPs através de processos de oxidação por via radicalar.⁶¹⁻⁶³

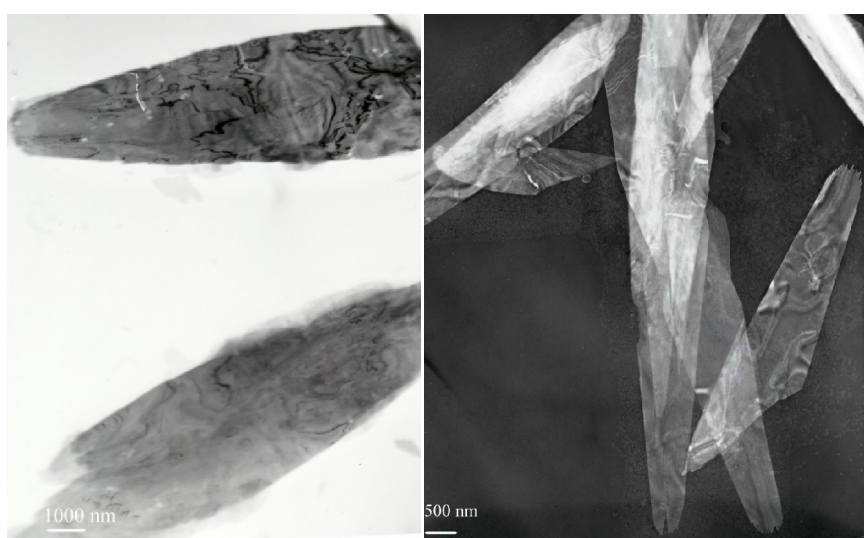


Figura 4.13 – Imagens de TEM de micropartículas formadas utilizando como iniciador KPS.

Quando se aumentou a quantidade de surfactante utilizado (ensaio Sty6), verificou-se que foi possível alterar o tamanho das partículas do NCmp (Figura 4.14), reduzindo o seu tamanho de ~ 300 nm para ~ 100 nm. O grupo de investigação de Landfester obtiveram resultados semelhantes quando aumentaram em dez vezes a quantidade de surfactante utilizado, o tamanho das partículas de poli(estireno) sintetizadas por microemulsão diminuía drasticamente.⁶⁴

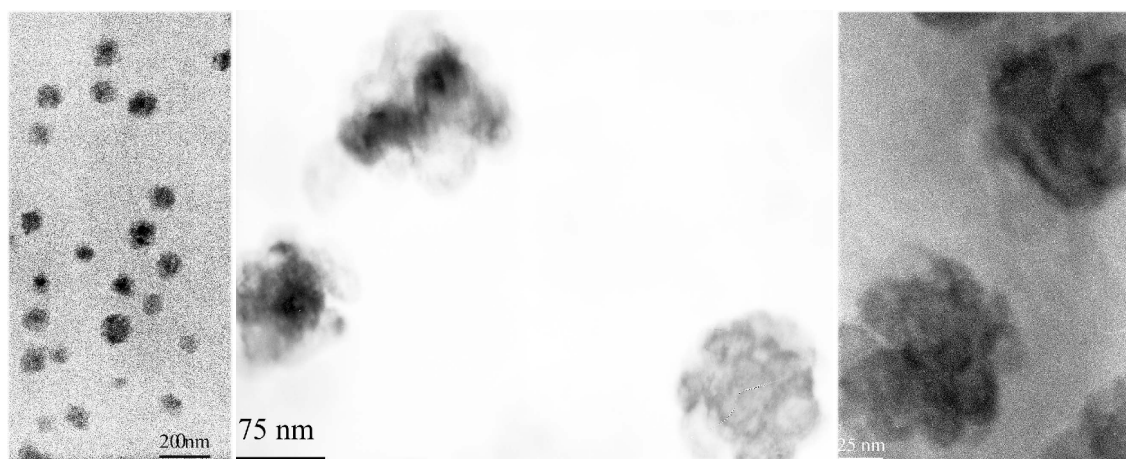


Figura 4.14 – Imagens de TEM de NCmp de PS/EuS (ensaio Sty6).

Como termo de comparação foi preparada a matriz polimérica de poli(estireno) simples, sem NPs incorporadas e em condições idênticas às usadas na preparação dos NCmps. O diâmetro médio das partículas de poli(estireno) foi medido utilizando medidas de dispersão dinâmica de luz (DLS), ($\bar{D} \sim 145$ nm). Usando o AIBN como iniciador (ensaio Sty1-6), foram preparados NCmps coloidais estáveis de PS/EuS onde foram observadas duas distribuições de tamanho distintas. Na amostra do ensaio Sty1, foi possível averiguar que o látex é composto sobretudo por uma população de partículas de poli(estireno) livre ($\bar{D} \sim 140$ nm) e uma população menos numerosa constituída pelas partículas de NCmp PS/EuS ($\bar{D} \sim 270$ nm). Este resultado encontra-se de acordo com o TEM onde se encontraram partículas de polímero livre além das de NCmp (Figura 4.15). O NCmp foi isolado através de ciclos consecutivos de centrifugação/dispersão. No final, o líquido sobrenadante apresentava a cor branca do poli(estireno) livre e no fundo do tubo, um precipitado roxo, característico das NPs de EuS. No TEM, as partículas nanocompósitas são evidenciadas por manchas escuras no interior do polímero, ao contrário do que se verifica no polímero livre. As NPs que se encontram no interior do NCmp foram medidas, através do TEM, e foi elaborado um histograma comparativo do tamanho das NPs de EuS antes e depois de incorporação (Figura

4.16). Foi possível verificar que as NPs de EuS mantiveram o seu tamanho médio, sugerindo que não ocorreu forte degradação das partículas iniciais após a polimerização.

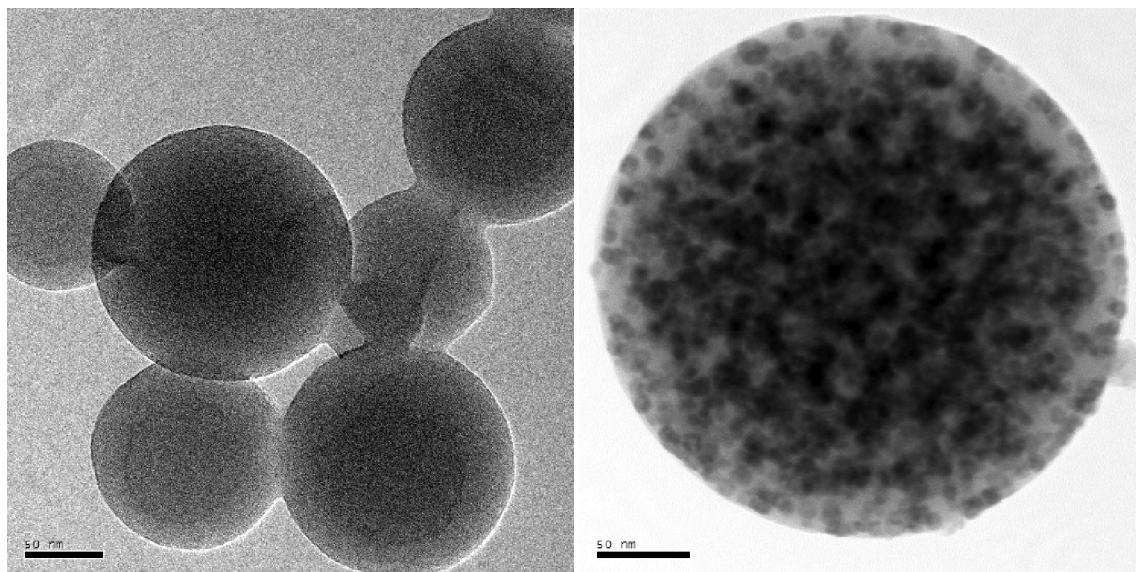


Figura 4.15 – Imagens de TEM de PS/EuS (ensaio Sty1): polímero livre (esquerda) e NCmp PS/EuS (direita).

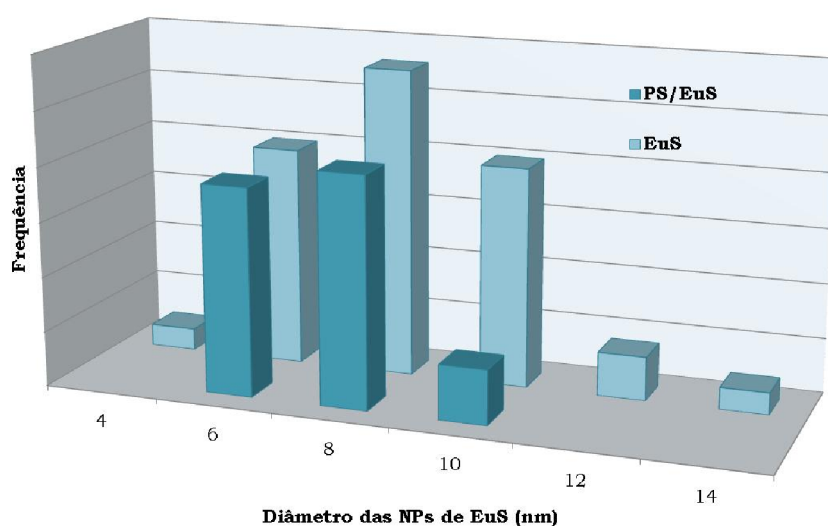


Figura 4.16 – Histograma de NPs de EuS e das NPs de EuS incorporadas no NCmp de PS/EuS (ensaio Sty1).

Nos diversos ensaios efectuados, nunca foram observadas NPs isoladas no exterior das partículas poliméricas, excepto quando se tentou sintetizar o NCmp utilizando os

nanocubos de EuS. Neste caso não houve incorporação dos nanocubos de EuS e houve uma alteração do seu tamanho (de cerca de 5-8 nm para ~10 nm) e na morfologia inicial, de cubos para esferas (Figura 4.17).

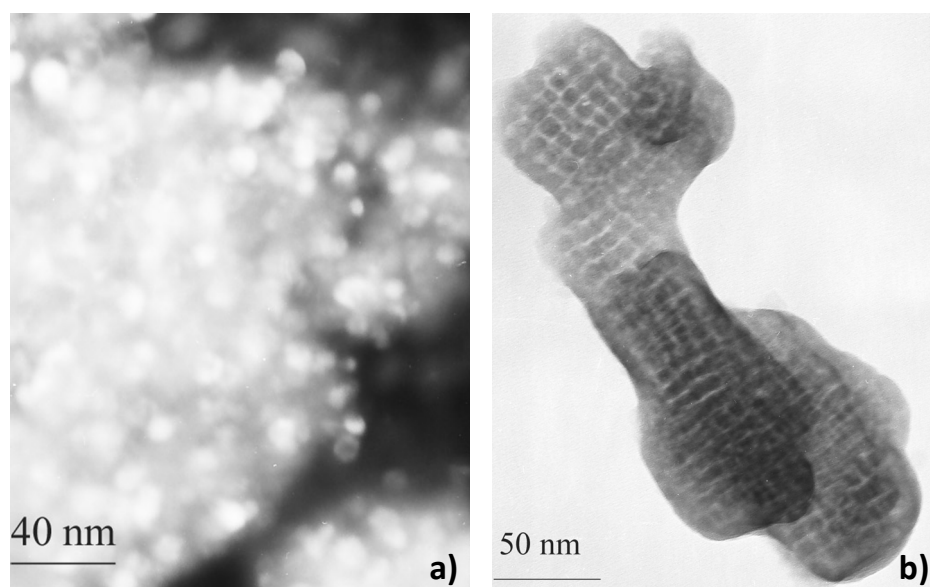


Figura 4.17 – Imagem de TEM do material obtido a) após a polimerização de PS na presença dos nanocubos de EuS e b) nanocubos originais de EuS.

Uma particularidade do sistema PS/EuS (nanoesferas) consiste na aglomeração das partículas nanocompósitas. Um desses aglomerados foi estudado em mais pormenor (Figura 4.18a) e verificou-se que apresentava uma forma de amora constituída por ~20 partículas de NCmp. Torna-se importante sublinhar que o polímero livre não aglomera, apenas o NCmp, como se poderá verificar na Figura 4.18c. Na Figura 4.18c mostra-se uma imagem de TEM de campo escuro de partículas de NCmp em forma de amora (partículas mais brilhantes), sendo possível verificar a diferença entre as “amoras” e o polímero livre (partículas com menos contraste).

He *et al.* utilizaram um método inovador para a polimerização por microemulsão.⁶⁵ Este grupo utilizou uma polimerização por microemulsão diferencial, obtendo partículas de poli(metil metacrilato) com diâmetro menor que 20 nm. Este método foi também aqui ensaiado e obtiveram-se partículas nanocompósitas com cerca de 100 nm de diâmetro (Figura 4.19).

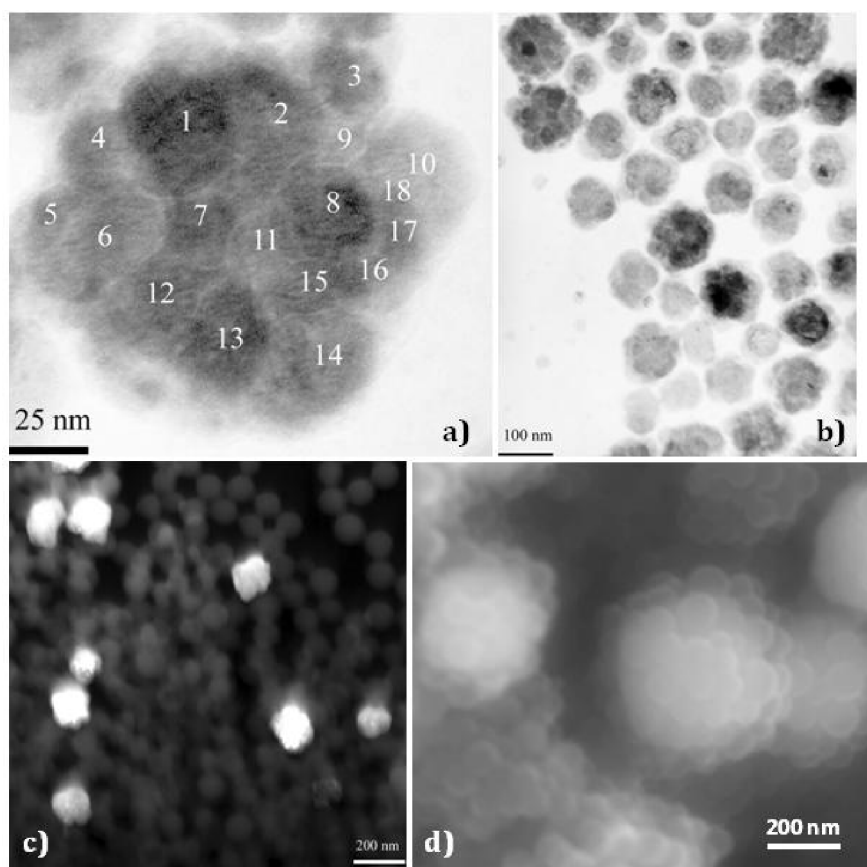


Figura 4.18 – Imagens de microscopia do NCmp PS/EuS (ensaio Sty9): (a- c) de TEM e (d) de SEM.

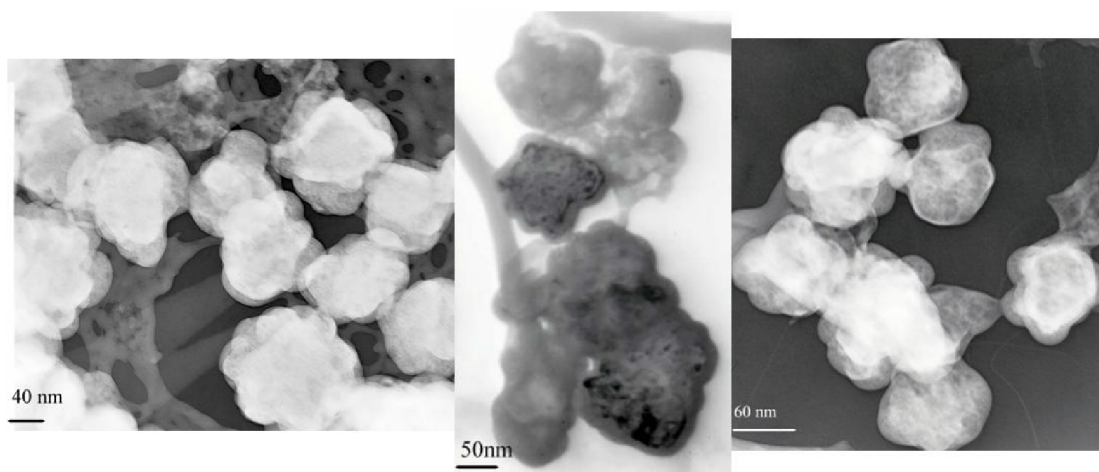


Figura 4.19 – Imagens de TEM do NCmp PS/EuS obtido por microemulsão diferencial (ensaio Sty10).

Neste método a fase aquosa é introduzida no reactor de vidro. Quando a temperatura de polimerização é atingida ($T = 70^{\circ}\text{C}$), a fase orgânica contendo o monómero e as NPs de EuS é então adicionada gota-a-gota. Este método foi ligeiramente modificado de modo a utilizar as proporções do ensaio Sty6. O iniciador utilizado foi o KPS e não houve dissolução das NPs

neste caso. Uma explicação provável é a adição da mistura monómero/NPs à fase aquosa já à temperatura de polimerização. Sendo assim, quando a gota da fase orgânica entra em contacto com a fase aquosa, polimeriza de imediato. Isto impede a interacção durante muito tempo do iniciador com as NPs de EuS. Este método foi o único que permitiu o uso de KPS como iniciador durante a polimerização *in-situ* de poli(estireno) ou poli(t-acrilato de butilo) com as NPs de EuS.

4.3.4 Propriedades magnéticas

O sulfureto de Eu(II) macrocristalino tem uma temperatura de Curie (T_c) de 16.8 K e é muito conhecido pelas suas propriedades magneto-ópticas.^{30, 32} Devido às suas aplicações potenciais, tais como semicondutores ferromagnéticos, materiais optomagnéticos e luminiscentes,^{8, 9, 30, 32, 59} tem-se vindo a dar uma atenção renovada à síntese e propriedades deste material. Já foram elaborados diversos estudos sobre as propriedades magnéticas deste monocalcogeneto nanocristalino.^{9, 10, 29, 66}

As medidas de magnetismo aqui apresentadas foram realizadas em colaboração com investigadores do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Universidade de Saragoça, Espanha. A curva dc de susceptibilidade das NPs de EuS demonstra uma temperatura de transição T_c a cerca de 15 K (estimado pelo ponto de inflexão das curvas) e uma irreversibilidade térmica abaixo de $T_{ir} = 14$ K. A T_c do material macrocristalino é de 16.8 K, sendo que esta diferença poderá ser atribuída ao efeito do tamanho de partícula.^{67, 68} A curva de magnetização ZFC (*zero-field-cooled*) tem um máximo a $T_B = 7.7$ K. Esta é a temperatura de bloqueio (T_B) e é mais elevada que a encontrada para outras partículas de EuS com 8 nm de diâmetro (~ 5 K).¹⁰ Este facto poderá ser devido a uma diferente intensidade das interacções dipolares e/ou anisotropia das nanopartículas. A curva de magnetização FC (*field-cooled*) tende a saturar a temperaturas baixas, como se poderá verificar nos sistemas macrocristalinos e em sistemas nanométricos onde existe interacção dipolar entre as partículas.⁶⁹ Uma análise da dependência da temperatura no inverso da susceptibilidade magnética mostra que acima da T_c o sistema tem dois regimes *Curie-Weiss*: um acima de 50 K com uma temperatura de Curie paramagnética extrapolada θ_p a 10.8 K, e outra abaixo de 50 K com uma θ_p extrapolada de 15.7 K. Estes comportamentos encontram-se representados na Figura 4.20.

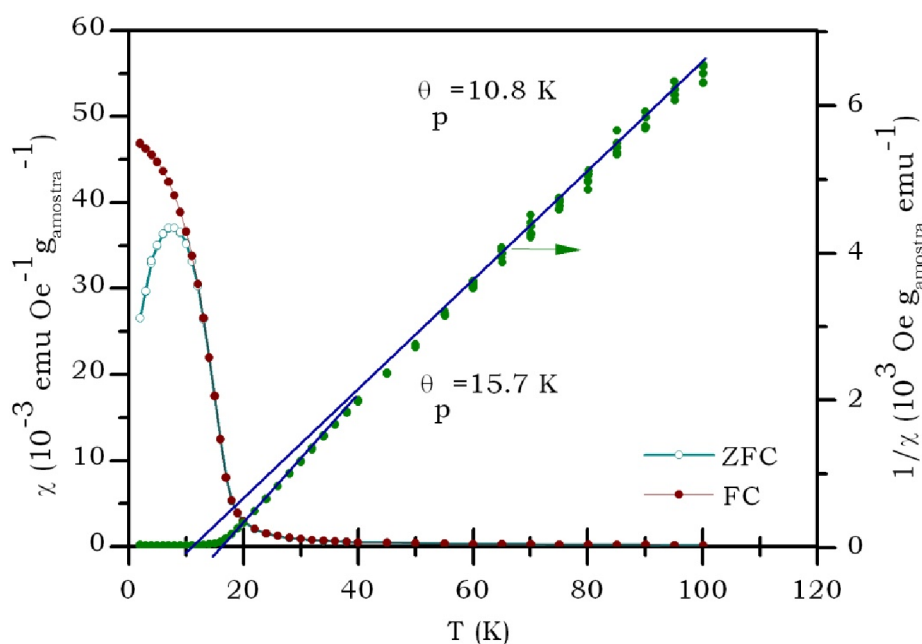


Figura 4.20 – Curva de susceptibilidade magnética dc, ZFC e FC, para as NPs de EuS.

Os agrupamentos de nanoesferas de EuS recobertas com poli(estireno) poderão induzir alterações no comportamento magnético do EuS. Sendo assim foi utilizado o ensaio Sty1 para efectuar um estudo detalhado do magnetismo do NCmp. O NCmp utilizado apresenta uma percentagem de Eu de 5% (m/m), determinada por Emissão de Plasma Induzido (ICP). Apesar de não serem encontrados vestígios de óxidos de európio (III) no padrão de difracção do NCmp, uma ligeira oxidação da superfície de EuS não poderá ser excluída, tal como se depreende pela discussão anterior. A curva de susceptibilidade dc do NCmp PS/EuS apresenta uma irreversibilidade até uma temperatura mais elevada do que as NPs de EuS isoladas (Figura 4.21). Esta curva apresenta alguns traços característicos na gama de temperaturas (a) 2-20 K e (b) 40-100 K. Na primeira gama foi possível observar um aumento da irreversibilidade térmica para $T < 7$ K. Em particular, a curva FC não apresenta quaisquer sinais de saturação a baixas temperaturas, ou seja, apresenta uma curva semelhante à dos materiais paramagnéticos. Ao mesmo tempo, na curva ZFC existe um máximo a $T_B = 3.9$ K. Em relação à outra gama ($T > 40$ K), foi possível observar um máximo a 60 K. Este máximo poderá estar relacionado ao ambiente Eu-O localizado à superfície das nanopartículas, uma vez que o EuO tem uma T_c a 69 K.¹²

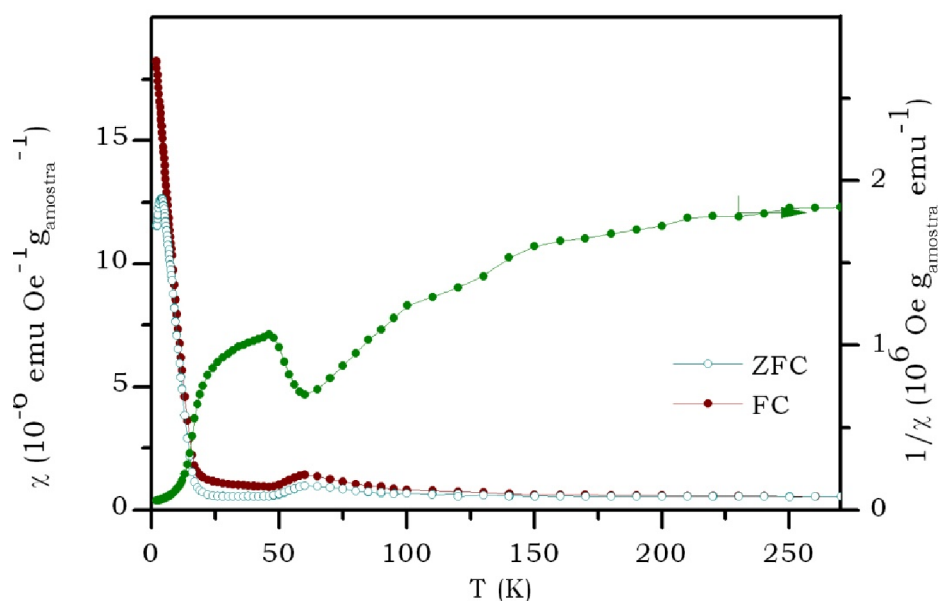


Figura 4.21 – Curva de susceptibilidade magnética dc, ZFC e FC, para o NCmp PS/EuS.

Voltando às NPs de EuS, A curva de susceptibilidade ac comprova uma região de elevada temperatura (acima de $T_F \sim 15$ K) em que a susceptibilidade em-fase χ' não depende da frequência e a susceptibilidade fora-de-fase χ'' é próxima do zero. A curva $\chi'(T)$ exibe um máximo na temperatura de bloqueio T'_B , que depende da frequência (Figura 4.22). Como complemento temos que a curva $\chi''(T)$ tem um máximo, que depende da frequência, T''_B a cerca de 5 K e um ombro a cerca de 10 K. A existência deste tipo de dinâmica na zona de frequência estudada coloca o EuS no contexto de nanopartículas/vidros de spin e não num contexto de material macrocristalino.

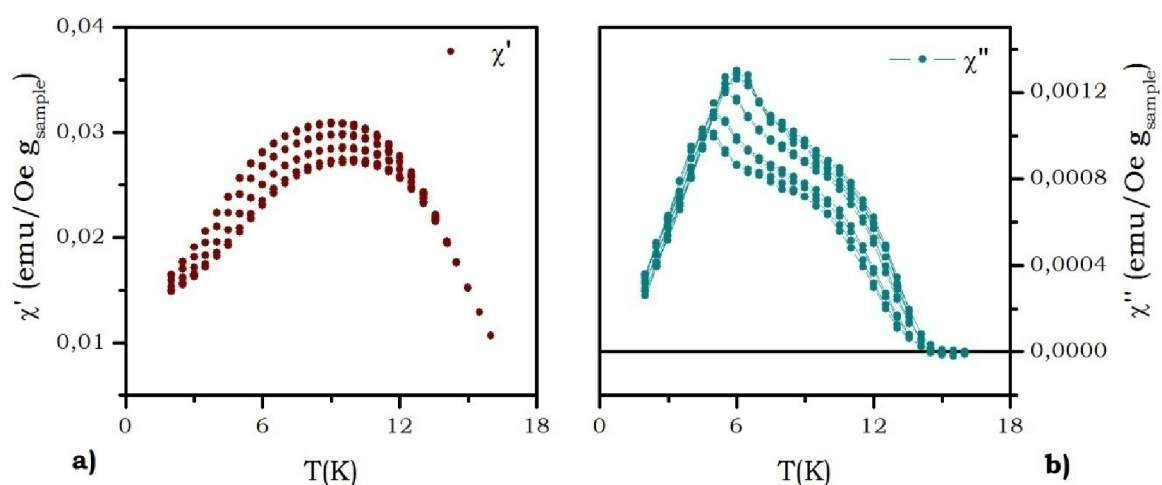


Figura 4.22 - Curvas de susceptibilidade ac a) em-fase e b) fora-de-fase das NPs de EuS.

No entanto para o Ncmp de PS/EuS, a curva de susceptibilidade ac apresenta uma região de temperatura elevada $T_{ir} > 11$ K, à qual a susceptibilidade em-fase χ' não depende da frequência e a susceptibilidade fora-de-fase χ'' é próximo de zero. A curva $\chi'(T)$ exibe um máximo, dependente da frequência a cerca de $T'_B = 4$ K (Figura 4.23a). Por outro lado, com o aumento da temperatura até aos 11 K, a curva $\chi''(T)$ tem um decréscimo monotónico até ao zero (Figura 4.23b).

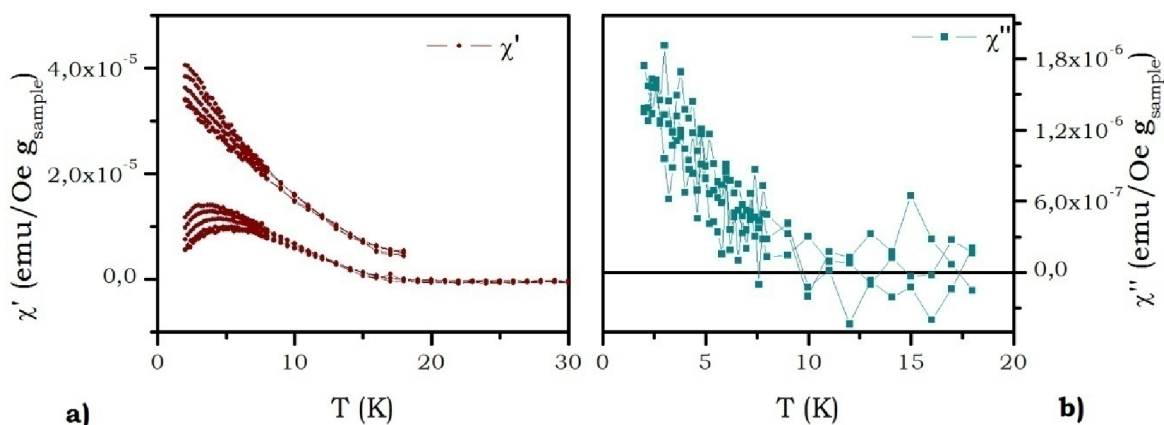


Figura 4.23 – Curvas de susceptibilidade ac a) em-fase e b) fora-de-fase do NCmp de EuS.

Os detalhes da curva de magnetização encontram-se na Figura 4.24a.

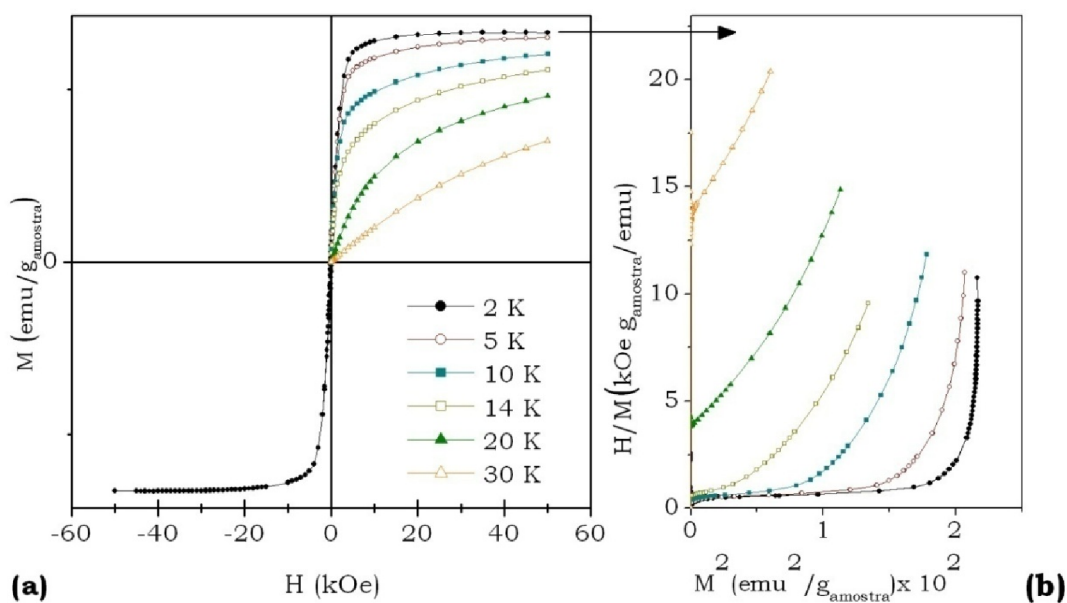


Figura 4.24 – Curva de magnetização, para várias temperaturas, das NPs de EuS e respectivas representações gráficas de Arrot à direita.

As NPs de EuS têm um baixo campo coercivo H_c (a 2 K, $H_c=90$ Oe) e uma baixa remanência (M_r), que rapidamente se aproxima do zero com o aumento da temperatura, sendo que zero é acima de T_c . A coercividade é uma propriedade extrínseca, que depende da morfologia e/ou tamanho do material. A coercividade de um material magnético aumenta com a anisotropia magnética. Os sistemas nanométricos têm, muitas vezes, valores de coercividade superiores ao sistema macroscópico correspondente uma vez que a magnetização depende da energia de anisotropia, que pode ser superior à energia necessária para deslocar a fronteira de um domínio no material macrocristalino. A representação gráfica de Arrot (Arrot Plots) encontram-se na Figura 4.25b e são obtidas através das curvas $M(H)$. Esta figura confirma que a temperatura de Curie se encontra a cerca de 15 K. O hiato entre a medida de 2 K e o eixo M^2 é directamente proporcional ao factor de desmagnetização da amostra.

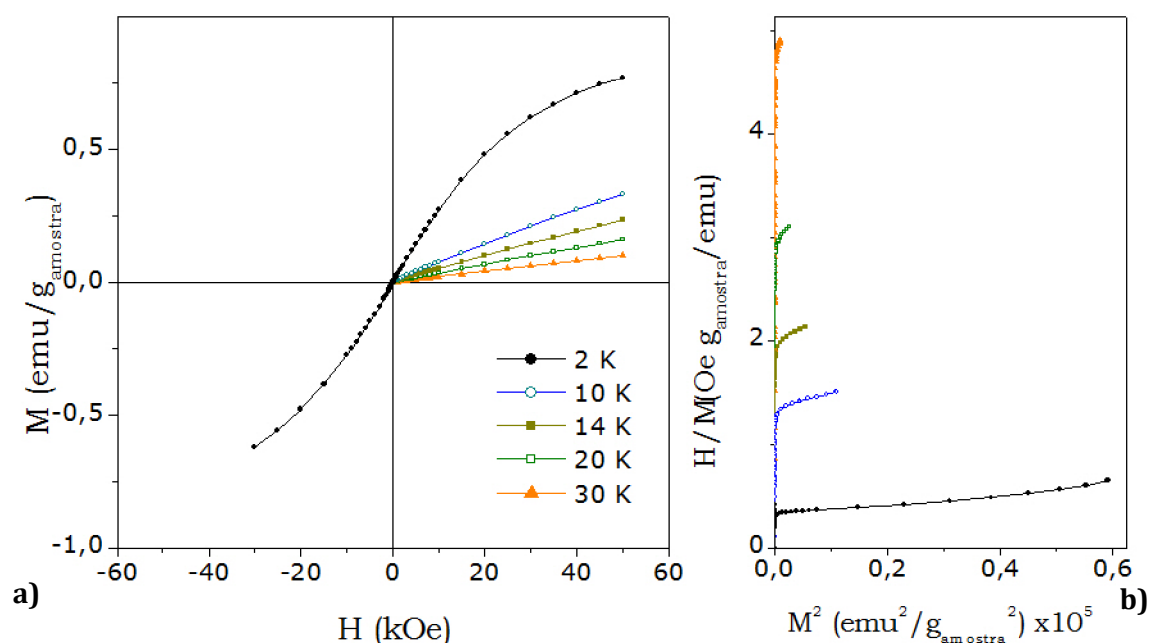


Figura 4.25 - Curva de magnetização, para várias temperaturas, do NCmp de PS/EuS e respectivas representações gráficas de Arrot à direita.

Como se poderá ver pela curva de magnetização (Figura 4.25a) a magnetização do NCmp em função do campo magnético apresenta um comportamento deveras diferente que apenas as NPs de EuS isoladas. Este fenómeno poderá estar relacionado com um arranjo antiferromagnético. As representações gráficas de Arrot para o NCmp encontram-se na

Figura 4.25b. Estas confirmam os resultados anteriores baseados nas medidas de susceptibilidade magnética dc que ditam que, para este material, não foi detectada temperatura de Curie para o EuS.

Um estudo comparativo das Figura 4.20 e Figura 4.24 com as Figura 4.21 e Figura 4.25, demonstra claramente que as propriedades magnéticas das NPs de EuS alteram-se após a sua incorporação no poli(estireno). Em particular, existe um decréscimo da temperatura de bloqueio (T_B) de 7.7 K para 3.9 K. O decréscimo de T_B e a transformação da forma da curva FC indica que a intensidade das interações dipolares diminui quando as nanopartículas se encontram incorporadas na matriz polimérica.⁷⁰ Sendo assim, a distância interpartícula média aumenta aquando a sua incorporação, revelando que as nanopartículas se encontram dispersas eficientemente na matriz. Outra diferença visível nas propriedades magnéticas dos materiais é o aparecimento de um pico a 60 K. Esta particularidade poderá estar associado a fenómenos que ocorrem à superfície das nanopartículas encapsuladas aquando o processo de síntese por miniemulsão, nomeadamente oxidação por via radicalar.⁶¹⁻⁶³ A importância da superfície no comportamento magnético das NPs de EuS tem sido recentemente observada também durante outros métodos de síntese. Thongchant *et al.* utilizaram a reacção química de Eu metálico com H_2S em amoníaco.⁵⁹ Este grupo de investigadores conseguiu sintetizar nanopartículas com cerca de 20 nm. No entanto, estudos de TEM de alta resolução demonstraram que estas nanopartículas continham partículas ainda mais pequenas (cerca de 5 nm) à sua superfície. Sendo assim as propriedades magnéticas que observaram foi uma T_C igual ao do material macrocristalino mas com um valor de momento magnético inferior, apontando a importância dos efeitos de superfície neste tipo de materiais.

Resumindo, comparando as NPs de EuS (8 nm) ao NCmp final existe um decréscimo da temperatura de bloqueio e uma modificação na forma da curva FC, indicando que a intensidade das interações dipolares diminui quando as NPs são incorporadas na matriz polimérica. Existem diferenças nas propriedades magnéticas das NPs de EuS e o respectivo NCmp nomeadamente com o aparecimento de um pico a 60K neste último, e a existência de uma irreversibilidade térmica até à temperatura ambiente. Estas diferenças são atribuídas à ocorrência de fenómenos superficiais nas NPs de EuS quando dispersas na matriz polimérica e após o método de síntese descrito.

4.4 Nanoestruturas de sulfureto de Er (II)

Como já foi referido, utilizando as condições de síntese estabelecidas neste método foi possível obter os sulfuretos de Eu(II) e Er(II). Sendo assim, foi estudado também o processo de decomposição térmica dos dialquilditiocarbamatos de Er (III), com vista a analisar a hipótese de uma futura utilização como precursores para a preparação de ErS nanocristalino. Fazendo uma revisão ao trabalho já elaborado na preparação de sulfuretos de lantanídeos (II), verifica-se que existem trabalhos já antigos (anos 60 e 70 do século passado) no campo dos materiais macrocristalino.^{12-26, 71} Quanto à nanoescala, apenas se encontraram trabalhos referentes ao EuS.^{8, 10, 66, 72} Tanto quanto se conseguiu apurar pela literatura, esta será a primeira vez que se irá descrever a síntese de ErS nanocristalino, pelo que se preferiu centralizar os estudos na caracterização das nanopartículas.

Para o caso do precursor de $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$ este decompôs de igual modo, independentemente de ser sob atmosfera de N_2 ou em atmosfera normal (Figura 4.26a). A perda de massa obtida foi de 50.7%. Se considerarmos as hipóteses possíveis desta decomposição seria o ErS (perda de massa teórica: 74.1%), Er_2S_3 (perda de massa teórica: 43.8%) e o Er_2O_3 (perda de massa teórica: 50.2%). Sendo assim é possível concluir, pelas perdas de massa calculadas, que o produto resultante da decomposição do precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$, sob N_2 , origina Er_2O_3 . Para o caso do precursor de $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})]$, como se poderá ver na Figura 4.26b, este decompôs em dois passos, originando primeiro o Er_2S_3 , com uma perda de massa de 46.3% (perda de massa teórico: 45.5%). No segundo passo ocorre uma perda de massa de 22.9%. Neste caso, seria de esperar uma oxidação do Er_2S_3 , com a formação de $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ (perda de massa teórica: 3.8%) ou Er_2O_3 (perda de massa teórica: 12.8%).

Com os termogramas foi possível concluir que partindo do precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$ não se conseguiu obter qualquer tipo de sulfureto, tanto de Er(II) como de Er(III). Utilizando o precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})]$, verificou-se que o comportamento de decomposição deste precursor é ligeiramente diferente, ocorrendo em duas etapas, em que na primeira etapa se obtém Er_2S_3 . Esta poderá ser uma primeira indicação dos resultados obtidos nas termólises em solução que serão discutidos mais adiante. No entanto, é necessário ter em conta que os termogramas são obtidos a partir de uma decomposição a seco do precursor, podendo a termólise em solução originar produtos diferentes.

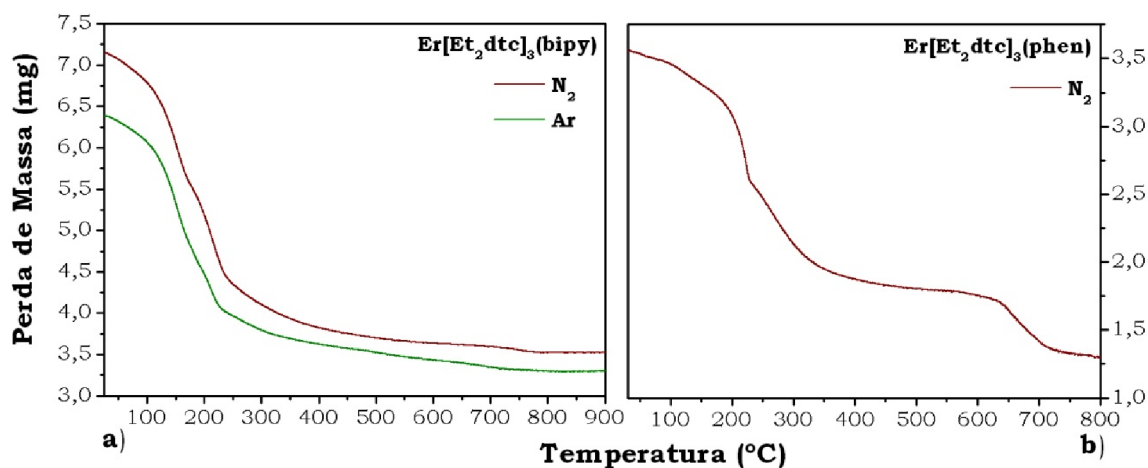


Figura 4.26 – Curva termogravimétrica dos precursores: a) $\text{Er}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{bipy})$ sob N_2 e ao ar e b) $\text{Er}[\text{Et}_2\text{dtc}]_3(\text{phen})$ sob N_2 .

Para proceder à síntese de ErS nanocristalino foi utilizado o método idêntico ao da síntese dos nanocubos de EuS. Estas foram sintetizadas através de uma termólise que utilizou como solvente a OL. Assim sendo juntou-se o precursor à oleilamina à temperatura ambiente e aumentou-se rapidamente a temperatura, até à temperatura desejada.

4.4.1 Propriedades ópticas

Na Figura 4.27 encontram-se os espectros ópticos de absorção das NPs de ErS sintetizadas a 250 $^\circ\text{C}$ e 300 $^\circ\text{C}$ e do precursor de partida $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$. Quando se comparam os três espectros torna-se difícil interpretar se as bandas que aparecem nos espectros de ErS são provenientes deste material ou do precursor de partida. Sendo assim foram efectuados os espectros de reflectância difusa de uma amostra de ErS e do precursor de partida. Os picos presentes no espectro de reflectância do precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$ são picos atribuídas a transições intra- $4f^{11}$ do Er(III).⁷³ É possível visualizar o aparecimento de dois picos de fraca intensidade a cerca de 525 nm e 650 nm, coincidentes com picos atribuídas às transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ do Er(III), respectivamente. Esta evidência poderá fornecer informação de uma possível oxidação da superfície das NPs de ErS preparadas.

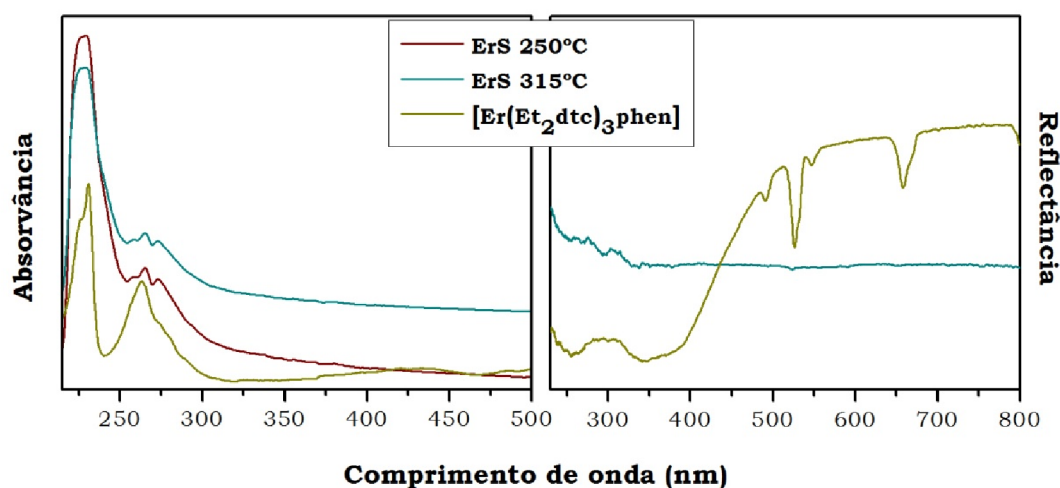


Figura 4.27 – Espectros electrónico de UV/vis (esquerda) e reflectância difusa (direita) do precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$ e das NPs de ErS sintetizadas a duas temperaturas distintas.

4.4.2 Propriedades estruturais e de superfície

As temperaturas de decomposição utilizadas para os precursores $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$ e $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})]$ foram 200°C, 250°C e 315°C. Os materiais nanocristalinos resultantes da decomposição deste tipo de precursor poderiam ser as seguintes: ErS, Er_2S_3 , Er_2O_3 e $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$.

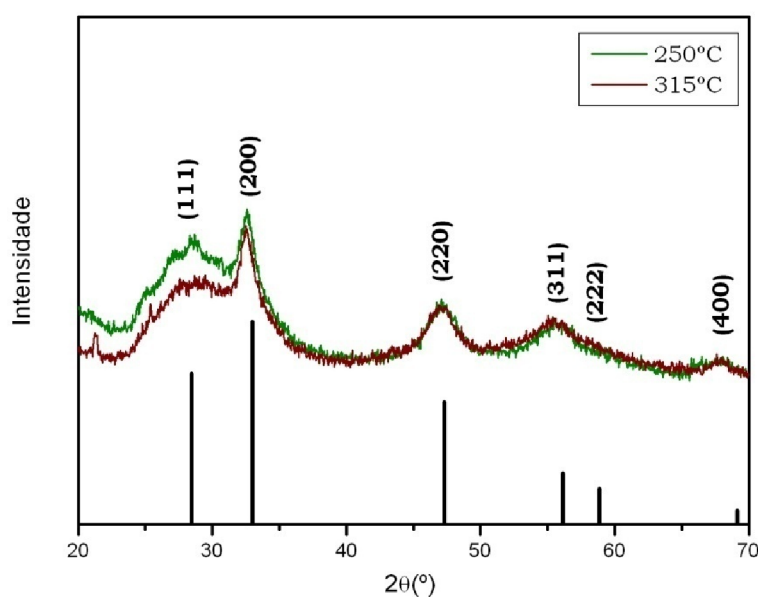


Figura 4.28 - Difractograma de raio-X de pós das NPs de ErS, sintetizadas a duas temperaturas distintas. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ErS (ficha ICDDPDF nº 04-006-5295)

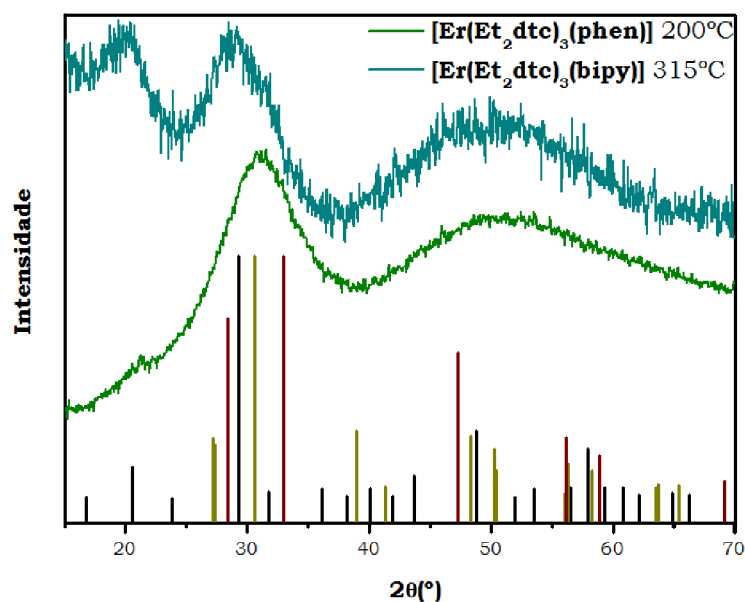


Figura 4.29 – Difractograma de raios-X de pós das NPs sintetizadas a 200°C. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do Er_2O_3 (ficha ICDDPDF nº 04-010-0042) (preto), ErS (ficha ICDDPDF nº 04-006-5295) (vermelho) e à fase hexagonal do $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ (ficha ICDDPDF nº 04-008-6597) (amarelo).

Analisando o DRX resultante da decomposição do $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})]$ a 315°C e a 250°C, os picos de difracção sugerem tratar-se de ErS nanocristalino. No entanto, devido à largura dos picos torna-se difícil a sua interpretação exacta. A estrutura cristalina das NPs de ErS é cúbica tipo NaCl , típica para este material na forma macrocristalina (Figura 4.28). O tamanho médio das NPs foi estimado pela equação de Scherrer e o perfil de DRX, usando todas as reflexões, tendo estas 2.83 nm de diâmetro. O DRX obtido pela decomposição do precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{bipy})]$, independentemente da temperatura de decomposição, bem como a decomposição a 200°C, para o precursor $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3(\text{phen})]$, deram origem picos de difracção bastante largos pelo que se torna difícil a sua interpretação. No entanto estes DRX parecem sugerir não se tratar de ErS mas de uma mistura de Er_2O_3 com $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ (Figura 4.29).

Resumindo, quando se procedeu à decomposição do dietilditiocarbamato de Er(III) , formou-se ErS em que foi apenas possível sintetizar estas nanopartículas utilizando o precursor que continha o ligando **phen**. Quando foi utilizado o **bipy**, esta síntese deu origem a uma mistura $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$. Para a síntese de ErS , verificou-se que injectando o precursor no solvente a 315°C ou aquecendo lentamente a solução de OL e precursor unimolecular até aos 315°C, não se obtinha o ErS . No entanto, aquecendo a solução de OL continuamente o precursor molecular, até à temperatura desejada, foi possível a obtenção de nanocristais de pequenas dimensões de ErS .

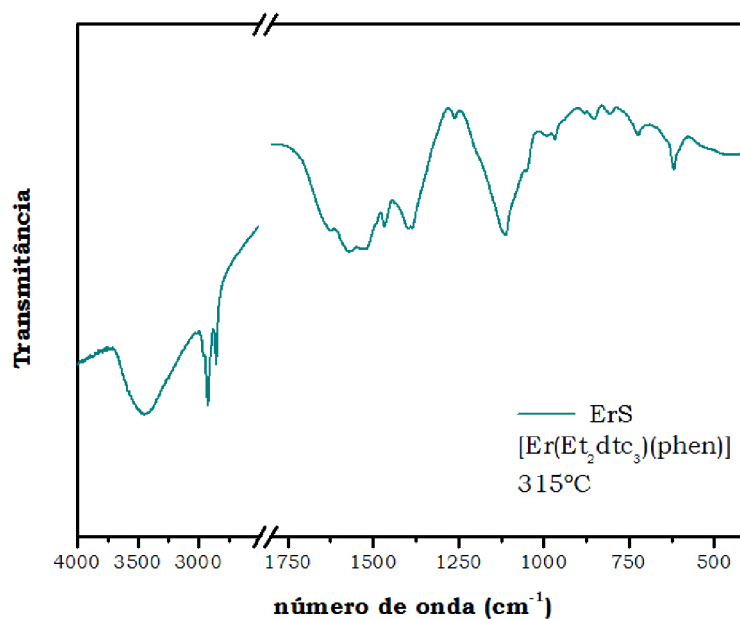


Figura 4.30 – Espectro de IV de NPs de ErS/OL.

Obteve-se a confirmação do revestimento das NPs de ErS com moléculas de oleilamina através da espectroscopia de IV. Os nanocristais de ErS foram previamente lavados com uma mistura de isopropanol:metanol (3:1) de modo a remover a OL em excesso. O espectro de IV apresenta as bandas vibracionais características correspondentes à oleilamina; dois picos afilados atribuídos a ν_{C-H} a 2929, 2858 cm^{-1} ; e um pico afilado característico da ν_{C-N} 1466 cm^{-1} . O espectro de IV apresenta também duas bandas largas sobrepostas atribuídas à frequência de vibração a 3443, 3232 cm^{-1} (ν_{O-H}) resultante provavelmente da lavagem com a mistura isopropanol:metanol. Estas bandas largas mascaram presumivelmente os picos atribuídos à frequência de vibração da ligação N-H que se encontra por volta dos 3400-3500 cm^{-1} .

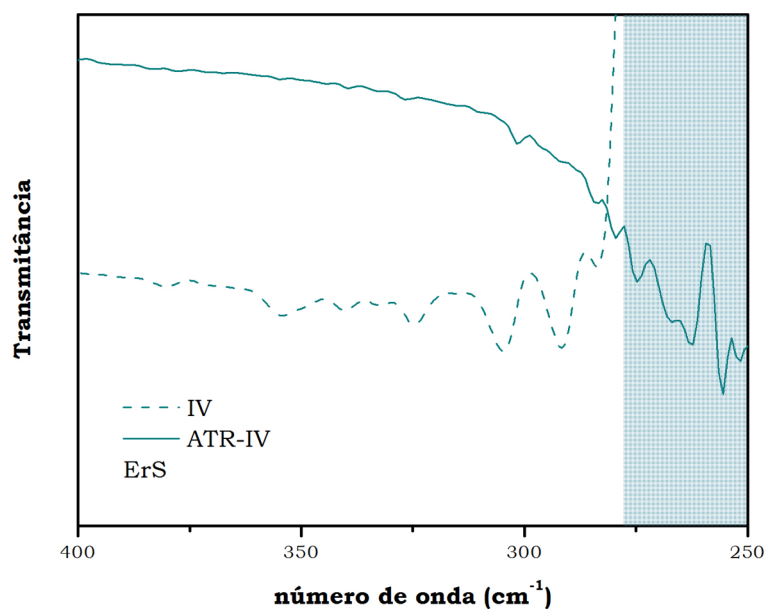


Figura 4.31 - Espectros de IV e de ATR-IV das NPs de ErS/OL.

Foi efectuada espectroscopia de infravermelho por ATR, de modo a obter uma visualização melhor dos picos das frequências de vibração abaixo dos 400 cm^{-1} . Neste caso a ausência de KBr poderia facilitar a observação da banda atribuída à ligação Er-S. Na Figura 4.31 encontram-se os espectros de IV e ATR-IV e verificam-se ligeiras diferenças nos espectros, provavelmente devido ao efeito de interferência do KBr nessa zona. No entanto é possível visualizar um pequeno pico a 292 cm^{-1} que poderá eventualmente ser atribuído à ligação Er-S.

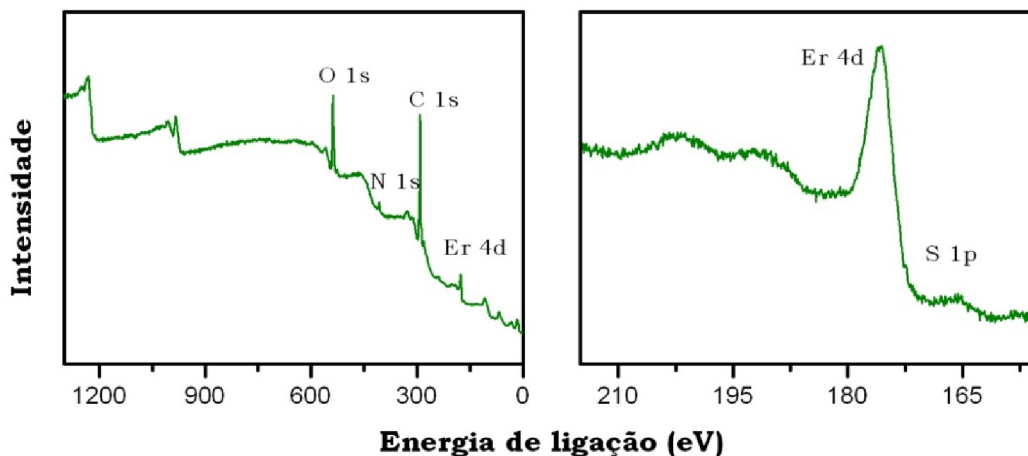


Figura 4.32 – Espectros de XPS das NPs de ErS.

Foi efectuado XPS nas amostras de ErS (Figura 4.32), de modo a caracterizar a superfície desta. Nas NPs de ErS, o pico de Er 4d surge a 175.9 eV e a 166.0 eV surge o pico do enxofre S 1p. Guerfi *et al.*⁷⁴ atribuem um pico largo a 170.4 eV ao Er 4d proveniente do Er₂O₃. No entanto, apesar da existência de um pico do oxigénio (oriundo da fita-cola de carbono), não existe indicação deste pico no espectro da Figura 4.32. É possível concluir que aparentemente não existe oxidação da superfície das NPs de ErS.

4.4.3 Propriedades morfológicas

As nanopartículas de ErS foram caracterizadas morfolologicamente por TEM (Figura 4.33a) tendo sido efectuado um estudo da distribuição de tamanhos com base nestes resultados (Figura 4.33b). As NPs de ErS sintetizadas aparentam ser esféricas, com um diâmetro médio de 2.69 ± 0.76 nm. Este valor encontra-se de acordo com o valor obtido pela equação de Scherrer.

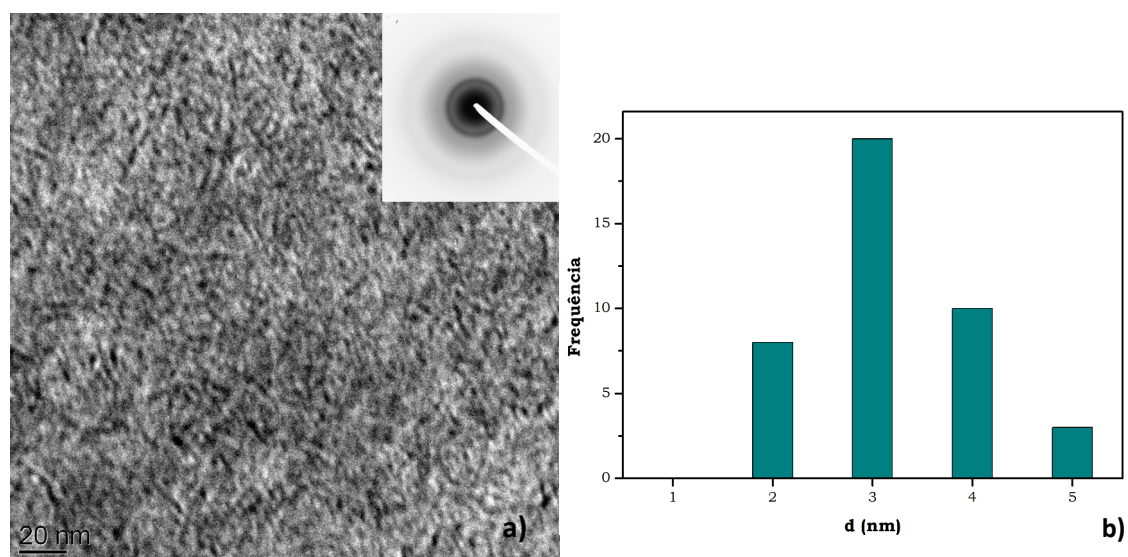


Figura 4.33 – a) Imagem de TEM com imagem inserida da difracção de electrões e b) Histograma do tamanho das NPs de ErS.

Na imagem inserida da Figura 4.33a, encontra-se representado o padrão de difracção de electrões das NPs obtidas partindo da decomposição do precursor [Er(Et₂dtc)₃(phen)]. Para o cálculo das distâncias interplanares (d_{obs}) (Tabela 4.7) dos diversos anéis observados na difracção de electrões, utilizou-se um padrão de silício e compararam-se os valores com as

distâncias interplanares e respectivas intensidades relativas obtidas pelas fichas ICDDPDF para a fase cúbica do ErS (ficha ICDDPDF nº 04-006-5295), a fase cúbica do Er₂O₃ (ficha ICDDPDF nº 04-010-0042) e a fase hexagonal do Er₂O₂S (ficha ICDDPDF nº 04-008-6597).

Tabela 4.7 – Distâncias interplanares calculadas e obtidas pelas fichas ICDDPDF (e as suas respectivas intensidades).

d _{obs}	Distância interplanar (intensidade relativa)		
	d ErS (I)	d Er ₂ O ₃ (I)	d Er ₂ O ₂ S (I)
3,2308	3.135 (744)	3.0449 (999)	3.276 (248)
2,7097	2.715 (999)	2.637 (329)	2.9178 (999)
1,909	1.9198 (604)	2.0686 (94)	1.8814 (257)
		1.8646 (281)	
1,1667	1.1084 (114)	1.16483 (5)	1.1529 (37)

Comparando os valores calculados com os valores obtidos pelas fichas ICDDPDF verifica-se que as distâncias interplanares calculadas se encontram mais concordantes com a fase cúbica de ErS.

4.4.4 Propriedades magnéticas

A susceptibilidade das NPs de ErS tem um decréscimo monotónico com o aumento da temperatura e não tem irreversibilidade térmica nem dependência da frequência na gama de temperaturas e frequências estudadas (2<T<300 K, 33<f<476 Hz). Na região de temperatura mais elevada (T>40 K) a susceptibilidade magnética χ segue a lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{ht}} \quad \text{Equação 4.4}$$

com uma temperatura extrapolada característica θ_{ht} de -17 K, como se poderá verificar na representação gráfica $1/\chi$ (Figura 4.34). Nos compostos de lantanídeos, a origem de θ_{ht} é, geralmente, devida tanto a interações de troca como de campo cristalino.^{75, 76} Para T<30 K, o inverso da susceptibilidade das NPs de ErS desvia-se do comportamento linear, obtendo-se valores inferiores ao esperado pela extrapolação a temperaturas mais elevadas. Este desvio é

característico de alguns iões lantanídeo na presença de um campo cristalino, incluindo o Er^{3+} .⁷⁵⁻⁷⁸ Não se encontra descrito na literatura qualquer referência à susceptibilidade magnética de compostos Er^{2+} . No entanto, a configuração electrónica no estado fundamental do Er^{2+} é idêntico ao do Tm^{3+} ($^3\text{H}_6$)⁷⁹ e seria esperado que a sua susceptibilidade magnética fosse similar. Uma característica do Tm^{3+} é uma região constante a baixa temperatura, tanto da susceptibilidade como do seu inverso,⁸⁰⁻⁸² ocorrendo a uma temperatura que depende da energia entre os estados Γ_2 e Γ_1 no níveis $^3\text{H}_6$.⁸⁰ Deste ponto de vista, a região das baixas temperaturas da susceptibilidade magnética das NPs de ErS pode ser descrita pelo paramagnetismo de Van Vleck dos iões Er^{3+} . Num campo cristalino com simetria abaixo da cúbica, o estado fundamental do Er^{3+} , $^4\text{I}_{15/2}$ divide-se em oito dupletos de Kramer e a susceptibilidade magnética poderá ser expressa como:⁷⁵⁻⁷⁸

$$\chi = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2}{kT} \frac{\sum_i M_{i\text{eff}}^2 \exp(-E_i / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)} \quad \text{Equação 4.5}$$

onde E_i é o hiato de energia entre o estado fundamental e o $i^{\text{ésimo}}$ nível de campo cristalino e $M_{i\text{eff}}$ relaciona as combinações lineares dos números quânticos magnéticos do ião livre M_J . Na prática, trata-se de uma boa aproximação considerar apenas os primeiros 3 níveis de campo cristalino para descrever as curvas de susceptibilidade de iões Er^{3+} num campo cristalino que não interagem.^{75, 76} Na presença de uma troca de interacção de troca fraca, é possível substituir $Ng_J^2 \mu_B^2 / kT$ da Equação 4.5 por $Ng_J^2 \mu_B^2 / k(T - \theta)$.^{75, 76} A Equação 4.5 reproduz a curva $1/\chi$, de um modo exacto, tanto quando se fixa $\theta=0$ como quando se deixa θ como um parâmetro livre. Pelo contrário, um ajuste pobre é obtido quando se ajusta $1/\chi$ à dependência esperada para o Er^{2+} , considerando as expressões por exemplo como o do Tm^{3+} .⁸² Os parâmetros obtidos do ajuste de χ à Equação 4.5 são similares àqueles obtidos para os iões Er^{3+} em compostos onde as interacções de troca são fracas e onde a susceptibilidade é dominada pelo paramagnetismo de Van Vleck.^{75, 76}

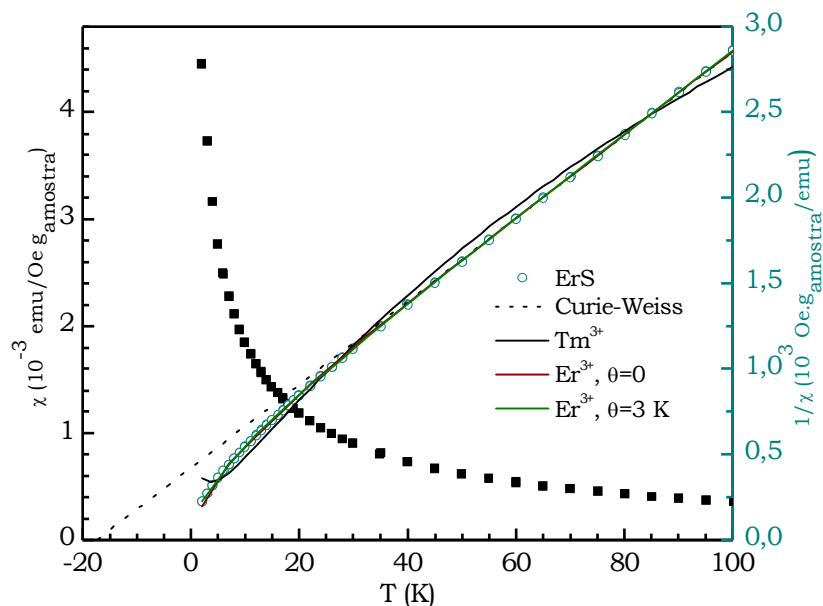


Figura 4.34 - Susceptibilidade magnética χ das NPs de ErS (escala à esquerda) e o seu inverso (escala à direita). Ajuste da lei de Curie-Weiss a $T > 40\text{K}$, ajuste da dependência da temperatura esperada para Er^{3+} dada pela Equação 4.5 considerando $\theta=0$ e deixando θ como um parâmetro livre, e ajuste da dependência da temperatura na susceptibilidade esperada para Tm^{3+} .⁸²

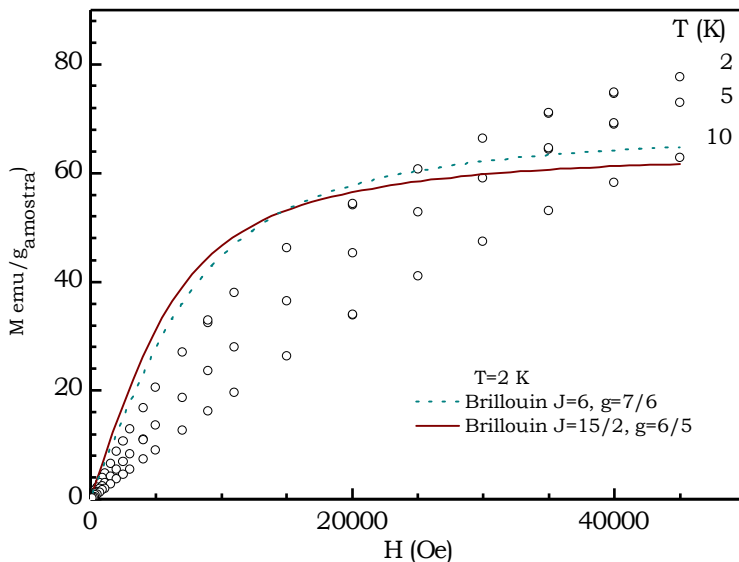


Figura 4.35 - Curva de magnetização a temperaturas seleccionadas. As linhas representam os ajustes à lei de Brillouin para iões de Er^{3+} e iões livres de Er^{3+} a 2 K.

A curva de magnetização das NPs de ErS tem uma aproximação lenta à saturação (Figura 4.35). Estas curvas, a diferentes temperaturas, são distintas das esperadas da lei de Brillouin iões livres Er^{2+} e Er^{3+} (apresentado na Figura 4.35 a $T=2\text{K}$). Este facto poderá estar associado

a efeitos do campo cristalino^{71, 83} mas também poderá reflectir a existência de alguns iões acoplados antiferromagneticamente.

4.5 Conclusão

Este capítulo teve como objectivo principal a síntese de nanoestruturas de sulfuretos de lantanídeos. Neste contexto, foram sintetizados complexos de ditiocarbamato de vários lantanídeos. Devido à dificuldade de síntese de monocalcogenetos de lantanídeos, apenas foram preparadas nanopartículas de EuS e, tanto quanto se conseguiu apurar, foram preparadas pela primeira vez NPs de ErS. Foi averiguado a influência de diversos parâmetros experimentais nas propriedades finais das nanopartículas, sobretudo nas propriedades morfológicas e magnéticas. Ligeiras alterações no método de síntese originaram alterações na morfologia final das NPs de EuS e possibilitaram a síntese de ErS nanocristalino. Uma vez tratando-se de um material nanocristalino inédito, ainda serão necessários estudos mais aprofundados para a caracterização deste material, nomeadamente TEM de alta resolução e uma técnica importante para verificar a composição deste material: RBS.

Foi estudada a inclusão de NPs de EuS em matrizes poliméricas através de uma polimerização *in situ* por miniemulsão, que originaram emulsões estáveis compostas por nanopartículas compósitas contendo o semiconductor e polímero. Para todos os materiais compósitos preparados foram avaliadas as propriedades magnéticas de forma a se compreender as alterações apresentadas pelo nanocompósito em relação aos seus componentes. Existem divergências nas propriedades magnéticas das NPs de EuS e o respectivo NCmp, particularmente com o aparecimento de um pico a 60K no compósito, e a existência de uma irreversibilidade térmica até à temperatura ambiente. Estas diferenças poderão estar associadas a ocorrências de fenómenos superficiais nas NPs de EuS quando dispersas numa matriz polimérica.

4.6 Referências

1. Ozin, G. A.; Arsenault, A. C., *Nanochemistry*. RSC Cambridge, 2005.
2. Rao, C. N. R.; Muller, A.; Cheetham, A. K., *The Chemistry of Nanomaterials*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
3. Schmid, G., *Nanoparticles*. Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
4. Liz-Marzán, L. M.; Kamat, P. V., *Nanoscale Materials*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2003.
5. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J Am Chem Soc* **1993**, 115, (19), 8706.
6. Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L., Nanocrystalline semiconductors: Synthesis, properties, and perspectives. *Chem Mater* **2001**, 13, (11), 3843.
7. Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. M.; Motevalli, M., Synthesis of PbS nanocrystallites using a novel single molecule precursors approach: X-ray single-crystal structure of $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNETPr}^i)_2$. *J Mater Chem* **1997**, 7, (6), 1011.
8. Mirkovic, T.; Hines, M. A.; Nair, P. S.; Scholes, G. D., Single-source precursor route for the synthesis of EuS nanocrystals. *Chem Mater* **2005**, 17, (13), 3451.
9. Zhao, F.; Sun, H. L.; Gao, S.; Su, G., Magnetic properties of EuS nanoparticles synthesized by thermal decomposition of molecular precursors. *J Mater Chem* **2005**, 15, (39), 4209.
10. Zhao, F.; Sun, H. L.; Su, G.; Gao, S., Synthesis and size-dependent magnetic properties of monodisperse EuS nanocrystals. *Small* **2006**, 2, (2), 244.
11. Regulacio, M. D.; Tomson, N.; Stoll, S. L., Dithiocarbamate precursors for rare-earth sulfides. *Chem Mater* **2005**, 17, (12), 3114.
12. McGuire, T. R.; Shafer, M. W., Ferromagnetic europium compounds. *Jpn J Appl Phys* **1964**, 35, (3P2), 984.
13. Zhuze, V. P.; Golubkov, A. V.; Goncharova, E. V.; Sergeeva, V. M., Electrical properties of rare earth monochalcogenides (cerium subgroup). *Sov Phys Solid St* **1964**, 6, (1), 205.
14. Bucher, E.; Narayana, V.; Jayarama, A., Magnetism, metal-insulator transition and optical properties in Sm-monochalcogenides divalent rare-earth monochalcogenides. *Jpn J Appl Phys* **1971**, 42, (4), 1741.
15. Smolensk, G.; Adamjan, V. E.; Loginov, G. M., Antiferromagnetic properties of light rare earth monochalcogenides. *Jpn J Appl Phys* **1968**, 39, (2P1), 786.

16. Jayarama, A., Electronic collapse in rare-earth monochalcogenides at high-pressures. *Indian J Pure Ap Phy* **1971**, 9, (11), 983.
17. Gordienk, S. P.; Fesenko, V. V.; Fenochka, B. V.; Lysenko, A. A., Mass-spectrometric investigation of evaporation of rare-earth metal chalcogenides. *Russian Journal of Physical Chemistry, Ussr* **1971**, 45, (8), 1100.
18. Chatterj, A.; Jayarama, A.; Ramasesh, S.; Singh, A. K., Pressure-induced electronic and structural transformation in some rare-earth monochalcogenides. *Acta Crystallogr A* **1972**, 28, S243.
19. Chatterj, A.; Singh, A. K., Pressure-induced electronic collapse and structural changes in rare-earth monochalcogenides. *Phys Rev B* **1972**, 6, (6), 2285.
20. Nagai, S. I.; Shinmei, M.; Yokokawa, T., Heats of atomization, dissociation energies and heats of sublimation of several rare-earth monochalcogenides. *J Inorg Nucl Chem* **1974**, 36, (8), 1904.
21. Schobing, P.; Fischer, P.; Niggli, A.; Kaldiss, E.; Hildebra.V, Magnetic-ordering of rare earth monochalcogenides - Neutron-diffraction investigation of CeS, NdS, NdSe, NdTe e TbSe. *J Phys C Solid State* **1974**, 7, (11), 2023.
22. Johansson, B., Pressure-dependence of absorption-edge of some divalente rare-earth monochalcogenides. *Phys Rev B* **1975**, 12, (8), 3253.
23. Fischer, P.; Schobingerpapamantellos, P.; Kaldis, E.; Ernst, A., Magnetic-ordering of rare-earth monochalcogenides - Neutron-diffraction investigation of terbium sulfide, telluride and holmium telluride. *J Phys C Solid State* **1977**, 10, (18), 3601.
24. Subhadra, K. G.; Sirdeshmukh, D. B., X-ray determination of mean amplitudes of vibration and debye temperatures of some rare-earth monochalcogenides. *Pramana* **1977**, 9, (3), 223.
25. Smirnov, I. A.; Oskotskii, V. S., Semiconductor-metal phase-transition in rare-earth semiconductors (samarium monochalcogenides). *Usp Fiz Nauk* **1978**, 124, (2), 241.
26. Jayaraman, A., Compressibility of metallic rare-earth monochalcogenides. *B Am Phys Soc* **1979**, 24, (3), 397.
27. Nath, K. G.; Ufuktepe, Y.; Kimura, S.; Haruyama, Y.; Kinoshita, T.; Matsumura, T.; Suzuki, T.; Ogasawara, H.; Kotani, A., Photoemission study of mixed-valent Tm-monochalcogenides: Evidence of electron-correlation effect in different Tm-core levels. *J Phys Soc Jpn* **2003**, 72, (7), 1792.
28. Nolting, W., Modified Sf model for mixed-valence Eu chalcogenides. *J Phys C Solid State* **1982**, 15, (4), 733.

29. Goncharenko, I. N.; Mirebeau, I., Ferromagnetic interactions in EuS and EuSe studied by neutron diffraction at pressures up to 20.5 GPa. *Phys Rev Lett* **1998**, 80, (5), 1082.
30. Chen, W.; Zhang, X. H.; Huang, Y. N., Luminescence enhancement of EuS nanoclusters in zeolite. *Appl Phys Lett* **2000**, 76, (17), 2328.
31. Redigolo, M. L.; Koktysh, D. S.; Rosenthal, S. J.; Dickerson, J. H.; Gai, Z.; Gao, L.; Shen, J., Magnetization reversal in europium sulfide nanocrystals. *Appl Phys Lett* **2006**, 89, (22).
32. Tanaka, K.; Tatehata, N.; Fujita, K.; Hirao, K., Preparation and Faraday effect of EuS microcrystal-embedded oxide thin films. *Jpn J Appl Phys* **2001**, 89, (4), 2213.
33. Jana, N. R., Shape effect in nanoparticle self-assembly. *Angew Chem, Int Ed* **2004**, 43, (12), 1536.
34. Farmer, S. C.; Patten, T. E., Photoluminescent polymer/quantum dot composite nanoparticles. *Chem Mater* **2001**, 13, (11), 3920.
35. Lu, S. Y.; Wu, M. L.; Chen, H. L., Polymer nanocomposite containing CdS-ZnS core-shell particles: Optical properties and morphology. *Jpn J Appl Phys* **2003**, 93, (9), 5789.
36. Barthet, C.; Hickey, A. J.; Cairns, D. B.; Armes, S. P., Synthesis of novel polymer-silica colloidal nanocomposites via free-radical polymerization of vinyl monomers. *Adv Mater* **1999**, 11, (5), 408.
37. Tangboriboonrat, P.; Buranabunya, U., Composite natural rubber-polychloroprene latex particles produced by the heterocoagulation technique. *Colloid Polym Sci* **2001**, 279, (6), 615.
38. Caruso, F.; Lichtenfeld, H.; Donath, E.; Mohwald, H., Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films: Binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids. *Macromolecules* **1999**, 32, (7), 2317.
39. Kickelbick, G., Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog Polym Sci* **2003**, 28, (1), 83.
40. Landfester, K.; Tiarks, F.; Hentze, H. P.; Antonietti, M., Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions. *Macromol Chem Phys* **2000**, 201, (1), 1.
41. Landfester, K., The generation of nanoparticles in miniemulsions. *Adv Mater* **2001**, 13, (10), 765.
42. Pyun, J.; Matyjaszewski, K., Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/"living" radical polymerization. *Chem Mater* **2001**, 13, (10), 3436.
43. Bourgeat-Lami, E.; Insulaire, M.; Reculosa, S.; Perro, A.; Ravaine, S.; Duguet, E., Nucleation of polystyrene latex particles in the presence of gamma-methacryloxypropyl-trimethoxysilane: Functionalized silica particles. *J Nanosc Nanotech* **2006**, 6, (2), 432.

44. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M., Preparation of polymeric nanocapsules by miniemulsion polymerization. *Langmuir* **2001**, 17, (3), 908.
45. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Monteiro, I.; Trindade, T., Polymer encapsulation of CdE (E = S, Se) quantum dot ensembles via in-situ radical polymerization in miniemulsion. *J Nanosc Nanotech* **2005**, 5, (5), 766.
46. Joumaa, N.; Lansalot, M.; Theretz, A.; Elaissari, A., Synthesis of quantum dot-tagged submicrometer polystyrene particles by miniemulsion polymerization. *Langmuir* **2006**, 22, (4), 1810.
47. Ha, M. L. P.; Grady, B. P.; Lolli, G.; Resasco, D. E.; Ford, W. T., Composites of single-walled carbon nanotubes and styrene-isoprene copolymer latices. *Macromol Chem Phys* **2007**, 208, (5), 446.
48. Martins, M. A.; Neves, M. C.; Esteves, A. C. C.; Girginova, P. I.; Guiomar, A. J.; Amaral, V. S.; Trindade, T., Biofunctionalized ferromagnetic CoPt₃/polymer nanocomposites. *Nanotechnology* **2007**, 18, (21).
49. Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. M., Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach. *Chem Mater* **1997**, 9, (2), 523.
50. Ivanov, R. A.; Korsakov, I. E.; Kuzmina, N. P.; Kaul, A. R., Mixed-ligand complexes of lanthanide dialkyldithiocarbamates with 1,10-phenanthroline as precursors of lanthanide sulfides. *Mendeleev Commun* **2000**, (3), 98.
51. Su, C. Y.; Tang, N.; Tan, M. Y.; Yu, K. B., Synthesis, properties and structure of lanthanide complexes with N,N-diethyldithiocarbamate and 2,2'-bipyridyl. *Polyhedron* **1996**, 15, (2), 233.
52. Ivanov, R. A.; Korsakov, I. E.; Formanovskii, A. A.; Paramonov, S. E.; Kuz'mina, N. P.; Kaul, A. R., Heteroligand lanthanide dialkyldithiocarbamate complexes with 1,10-phenanthroline: A new approach to synthesis and application for the preparation of sulfides. *Russ J Coord Chem* **2002**, 28, (9), 670.
53. Su, C. Y.; Tan, M. Y.; Zhang, Z. F.; Tang, N.; Cai, L. P.; Xue, Q. J., Dithiocarbamate complexes of trivalent lanthanides and X-ray crystal structure of tris(N,N-diisopropyldithiocarbamato)(1,10-phenanthroline)neodymium(III). *Syn React Inorg Met* **1999**, 29, (1), 35.
54. Trindade, T.; O'Brien, P., Synthesis of CdS and CdSe nanoparticles by thermolysis of diethyldithio- or diethyldiseleno-carbamates of cadmium. *J Mater Chem* **1996**, 6, (3), 343.
55. Trindade, T.; O'Brien, P., A single source approach to the synthesis of CdSe nanocrystallites. *Adv Mater* **1996**, 8, (2), 161.

56. Trindade, T. The synthesis of metal chalcogenide nanocrystallites using single molecular precursors. Tese de Doutorado, Universidade de Londres, Londres, 1996.
57. Yang, J.; Zeng, J. H.; Yu, S. H.; Yang, L.; Zhou, G. E.; Qian, Y. T., Formation process of CdS nanorods via solvothermal route. *Chem Mater* **2000**, 12, (11), 3259.
58. Pereira, A. S.; Rauwel, P.; Reis, M. S.; Silva, N. J. O.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T., Polymer encapsulation effects on the magnetism of EuS nanocrystals. *J Mater Chem* **2008**, aceite.
59. Thongchant, S.; Hasegawa, Y.; Wada, Y.; Yanagida, S., Liquid-phase synthesis of EuS nanocrystals and their physical properties. *J Phys Chem B* **2003**, 107, (10), 2193.
60. Vercaemst, R.; Poelman, D.; Fiermans, L.; Vanmeirhaeghe, R. L.; Laflere, W. H.; Cardon, F., A detailed XPS study of the rare-earth compounds EuS and EuF₃. *J Electron Spectrosc Relat Phenom* **1995**, 74, (1), 45.
61. Skaff, H.; Emrick, T., Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from unprotected cadmium selenide nanoparticles. *Angew Chem, Int Ed* **2004**, 43, (40), 5383.
62. Guo, W. H.; Li, J. J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals in dendron boxes: Superior chemical, photochemical and thermal stability. *J Am Chem Soc* **2003**, 125, (13), 3901.
63. Aldana, J.; Wang, Y. A.; Peng, X. G., Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *J Am Chem Soc* **2001**, 123, (36), 8844.
64. Yildiz, U.; Landfester, K.; Antonietti, M., The fabrication of very small miniemulsion latexes from N-stearoylglutamate and lauryl methacrylate: Evidence for droplet budding. *Macromol Chem Phys* **2003**, 204, (16), 1966.
65. He, G. W.; Pan, Q. M.; Rempel, G. L., Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanosize particles by differential microemulsion polymerization. *Macromol Rapid Comm* **2003**, 24, (9), 585.
66. Kataoka, T.; Tsukahara, Y.; Hasegawa, Y.; Wada, Y., Size-controlled synthesis of quantum-sized EuS nanoparticles and tuning of their Faraday rotation peak. *Chem Commun* **2005**, (48), 6038.
67. Uemura, T.; Kitagawa, S., Prussian blue nanoparticles protected by poly(vinylpyrrolidone). *J Am Chem Soc* **2003**, 125, (26), 7814.
68. Michels, D.; Krill, C. E.; Birringer, R., Grain-size-dependent Curie transition in nanocrystalline Gd: the influence of interface stress. *J Magn Magn Mater* **2002**, 250, (1-3), 203.

69. Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Tronc, E., Magnetic relaxation in fine-particle systems. In *Advances in Chemical Physics, Vol 98*, 1997; Vol. 98, pp 283.
70. Dormann, J. L.; Fiorani, D.; Cherkaoui, R.; Tronc, E.; Lucari, F.; D'Orazio, F.; Spinu, L.; Nogues, M.; Kachkachi, H.; Jolivet, J. P., From pure superparamagnetism to glass collective state in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle assemblies. *J Magn Magn Mater* **1999**, 203, 23.
71. Roeland, L. W.; Touborg, P., High-field magnetization of rare-earth ions in scandium. *Phys Rev B* **1978**, 17, (5), 2324.
72. Hasegawa, Y.; Okada, Y.; Kataoka, T.; Sakata, T.; Mori, H.; Wada, Y., Synthesis and photophysical properties of EuS nanoparticles from the thermal reduction of novel Eu(III) complex. *J Phys Chem B* **2006**, 110, (18), 9008.
73. Blasse, G. G., B. C., *Luminescent Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
74. Guerfi, N.; Bourbia, O.; Achour, S., Study of erbium oxidation by XPS and UPS. In *Cross-Disciplinary Applied Research in Materials Science and Technology*, 2005; Vol. 480-481, pp 193.
75. Blanus, J.; Jovic, N.; Dzomic, T.; Antic, B.; Kremenovic, A.; Mitric, M.; Spasojevic, V., Magnetic susceptibility and ordering of Yb and Er in phosphors Yb,Er : Lu_2O_3 . *Opt Mater* **2008**, 30, (7), 1153.
76. Blanus, J.; Antic, B.; Kremenovic, A.; Nikolic, A. S.; Mazzerolles, L.; Mentus, S.; Spasojevic, V., Particle size effect on Neel temperature in Er_2O_3 nanopowder synthesized by thermolysis of 2, 4-pentadione complex. *Solid State Commun* **2007**, 144, 310.
77. Blanus, J.; Mitric, M.; Felner, I.; Jovic, N.; Bradaric, I., The crystal structure refinement and magnetic susceptibility study of $\text{La}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_3$. *J Magn Magn Mater* **2003**, 263, (3), 295.
78. Blanus, J.; Mitric, M.; Kusigerski, V.; Spasojevic, V.; Jaglicic, Z.; Pirnat, J.; Trontelj, Z., Magnetic properties of $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_3$ solid solutions. *Solid State Commun* **2005**, 133, (3), 157.
79. Weakliem, H. A.; Anderson, C. H.; Sabisky, E. S., Magnetic circular dichroism spectra of divalent lanthanide ions in calcium fluoride. *Phys Rev B* **1970**, 2, (11), 4354.
80. Awaka, J.; Endoh, R.; Nagata, S., Van Vleck paramagnetism of the thulium garnet $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *J Phys Chem Solids* **2003**, 64, (12), 2403.
81. Shaltiel, D.; Burger, J. P.; Daou, J. N.; Vajda, P.; Grayevsky, A., ESR of Gd and Er impurities in the metallic VanVleck compound TmH_2 . *Phys Rev B* **1991**, 43, (7), 6022.
82. Zinkin, M. P.; Harris, M. J.; Tun, Z.; Cowley, R. A.; Wanklyn, B. M., Lifting of the ground-state degeneracy by crystal-field interactions in the pyrochlore $\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J Phys-Condens Mat* **1996**, 8, (2), 193.
83. Purwins, H. G.; Walker, E.; Barbara, B.; Rossignol, M. F.; Furrer, A., Single-crystal magnetization of ErAl_2 and interpretation in terms of crystalline field. *J Phys C Solid State* **1976**, 9, (6), 1025.

Capítulo 5

*Desenvolvimento de
uma Química Verde
na síntese de
nanocristais de ZnSe*

5.1	Introdução	- 187 -
5.2	Nanoestruturas de ZnSe sintetizadas em solventes de origem sintética	- 190 -
5.2.1	Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnSe.....	- 190 -
5.2.2	Modificação superficial de nanopartículas de ZnSe com ZnS.....	- 194 -
5.3	Nanoestruturas de ZnSe sintetizados em óleos de origem vegetal	- 196 -
5.3.1	Caracterização dos óleos vegetais	- 196 -
5.3.2	Nanoestruturas de ZnSe/ZnS.....	- 199 -
5.3.2.1	Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnSe	- 199 -
5.3.2.2	Decomposição térmica de precursores $[Zn(en)_3][Et_2dtc]$	- 208 -
5.3.2.3	Modificação superficial de nanopartículas de ZnSe com ZnS	- 209 -
5.4	Conclusão	- 217 -
5.5	Referências	- 218 -

5.1 Introdução

Durante as últimas duas décadas, as nanoestruturas de seleneto de zinco têm sido tema de intensa investigação uma vez que este material é considerado, além do nitreto de gálio e o carbeto de silício, o principal candidato para a fabricação de díodos emissores de luz (LEDs) azuis e díodos de laser (LDs).^{1, 2} Os LEDs azuis são dispositivos electroluminescentes e poderão ser utilizados na emissão de luz branca quando combinado com LEDs verdes e vermelhos ou com amarelo-esverdeado. A iluminação baseada em LEDs consome menos energia que as lâmpadas tradicionais. Para além disso, estes dispositivos têm tempos de vida muito longos (cerca de 10000h). A substituição dos lasers vermelhos (650 nm), utilizados actualmente em dispositivos para armazenamento de dados, pelos LEDs azuis que emitem a 405 nm, permite um aumento considerável da densidade de armazenamento em CDs e DVDs. A próxima geração de DVDs com capacidade para 25 GB (camada única) ou 50 GB (dupla camada) estão actualmente a ser desenvolvidos e comercializados pelos fabricantes com os nomes Blu-ray™ e Blu-ray Disc™ (BD).

Mais recentemente, o ZnSe tem recebido muita atenção da comunidade científica que trabalha com a síntese coloidal de nanocristais (método “*bottom-up*”). Estas nanoestruturas consistem num núcleo inorgânico semiconductor, neste caso o ZnSe, revestido por uma capa de surfactantes orgânicos, também conhecidos como agentes passivantes. Como já foi referido, uma das características mais interessantes deste tipo de NPs é a dependência do hiato óptico com o seu tamanho, resultado dos efeitos de confinamento quântico. Como consequência, várias propriedades físicas, que são determinadas pelo hiato óptico, tal como o

comprimento de onda de emissão, poderão ser ajustadas quando se altera o tamanho dos nanocristais. Para o ZnSe, o fenómeno de confinamento quântico ocorre quando o diâmetro da partícula é menor que cerca de 9 nm, ou seja, duas vezes o raio do excitão de Bohr do ZnSe ($r_B=4.5$ nm). Durante os últimos anos, os materiais de ZnSe têm sido um alvo preferencial dos químicos de síntese devido às suas propriedades ópticas que os tornam promissores biomarcadores ópticos.³⁻⁵ As vantagens espectrais destas NPs são bandas de fotoluminescência, estreitas e simétricas, uma banda de absorção larga e intensa e a posição da banda de emissão ajustável com o tamanho de partícula. A sua estabilidade fotoquímica tem melhorado até um nível substancialmente melhor que os corantes orgânicos devido a variadas estratégias de modificação superficial.⁶ Os calcogenetos de cádmio, especialmente o CdSe, e os nanocristais núcleo/coroa relacionados, são os mais utilizados em biomarcadores fluorescentes baseados em QDs. Os resultados experimentais indicam que a libertação de Cd(II) livre proveniente do nanocristal poderá ser tóxico para o sistema biológico⁷ o que limita a sua aplicação em ensaios *in vivo*. Para além disso, os produtos contendo cádmio são problemáticos a nível ambiental. O hiato óptico do CdSe macrocristalino é de 1.74 eV, tornando difícil atingir a emissão na zona UV. Recentemente foram sintetizados NCs de CdS de elevada qualidade com uma forte emissão do hiato óptico nesta zona,^{8, 9} no entanto a toxicidade intrínseca do cádmio coloca os NCs de ZnSe e ZnS numa posição vantajosa para dispositivos emissores de luz no UV e na gama do azul.

O ZnSe é um semicondutor com um hiato óptico, à temperatura ambiente, de aproximadamente 2.8 eV. Hines *et al.* prepararam, pela primeira vez, NPs de ZnSe coloidais usando um composto organometálico (dietilzinco) como precursor¹⁰ e as NPs de ZnSe assim preparadas exibiam uma forte luminescência, ajustável pelo tamanho de partícula, na gama do UV-azul. No entanto, o dietilzinco, além de caro, é um composto pirofórico, o que requer cuidados especiais na sua manipulação. A introdução deste método organometálico no início dos anos 90,^{11, 12} tornou-se num modelo inspirador para a síntese de semicondutores nanocristalinos. O método organometálico usa normalmente solventes com capacidade de coordenação à superfície das NPs, deste modo passivando-as. Estes solventes são relativamente dispendiosos e alguns apresentam limitações ao nível da toxicidade e impacto no ambiente (ex: TOPO). A sua possível substituição por solventes de origem vegetal seria claramente uma vantagem, aproximando estas estratégias de síntese de procedimentos de Química Verde. Neste contexto, conhece-se apenas um trabalho de investigação em que foram obtidas NPs de CdSe utilizando como solvente azeite.¹³

A *Química Verde*¹⁴ é um termo geral empregado para um grupo de conceitos utilizados na síntese e manipulação de compostos químicos que são aplicados, com frequência em síntese

orgânica. A *Química Verde* pretende desenvolver metodologias químicas amigas do ambiente e minimizar os estragos produzidos pela actividade humana. Os seguintes conceitos estão relacionados com o desenvolvimento actual da síntese química de nanocristais coloidais de elevada qualidade, utilizando Química Verde.⁵

1. Percursos Alternativos. Têm sido desenvolvidos inúmeros procedimentos para a produção e processamento de uma grande variedade de compostos químicos. Para bem do ambiente, estes procedimentos deverão ser reavaliados e desenvolvidos novos processos de modo a eliminar o uso de matéria-prima e produtos secundários tóxicos e qualquer tipo de operação perigosa para os trabalhadores. Os percursos alternativos deverão incluir métodos mais simples e economicamente mais acessíveis. Em geral, estes percursos alternativos poderão ser implementados de um modo progressivo de modo a atingir uma *Química Verde*.
2. Diversidade. Evidentemente, se um procedimento pode ser aplicado a uma produção/processamento de vários tipos de produtos, com apenas pequenas variações nas condições e equipamento, este deverá ser muito valioso. Uma outra característica importante, todos os produtos deverão ter a pureza desejada e não deverão requerer procedimentos complicados de separação.
3. “Economia Atómica”.^{15, 16} Durante a preparação de um novo procedimento químico, é importante considerar o consumo da matéria-prima, energia e a produção de resíduos, independente de ser um procedimento novo ou um alternativo. O caso ideal seria uma conversão a 100% de todos os materiais de partida, sem qualquer produto secundário. Normalmente a produção de água ou alguns tipos de sais, como o NaCl, são aceitáveis. Se os materiais de partida, incluindo os solventes, conseguem ser facilmente reciclados, então o procedimento é compatível com a “economia atómica”.
4. Química amiga do utilizador. A maioria dos cientistas aprecia protocolos de síntese amigos do potencial utilizador. O campo da síntese de nanocristais coloidal de elevada qualidade como um assunto interdisciplinar e de rápido desenvolvimento tenderá a seguir a linha de actuação à medida que se forem desenvolvendo técnicas de síntese destes nanomateriais. Sendo assim, o desenvolvimento de um método *verde* para os nanocristais coloidais deverá ser, além de amigo do ambiente, também amigo do utilizador.

Neste capítulo são desenvolvidos métodos de síntese de nanopartículas semicondutoras de ZnSe. Numa primeira abordagem foram sintetizadas nanopartículas de ZnSe utilizando solventes sintéticos de elevado ponto de ebulição, nomeadamente a oleilamina (OL), octadecilamina (OCDA), óxido de trioctilfosfina (TOPO) e trioctilamina (TOA). Numa segunda

abordagem foram sintetizadas, pela primeira vez, nanopartículas de ZnSe sintetizadas utilizando solventes de origem natural. Foram desenvolvidas estratégias de modo a sintetizar NPs de ZnSe e NPs coroa/núcleo de ZnSe/ZnS. Trata-se de um primeiro estudo em que se procurou investigar a possibilidade de se obterem NPs de ZnSe em óleos de origem vegetal. O principal objectivo do trabalho foi demonstrar a viabilidade deste método de síntese e, na medida do possível, avaliar as suas vantagens e limitações relativamente à utilização de solventes de origem sintética.

5.2 Nanoestruturas de ZnSe sintetizadas em solventes de origem sintética

5.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnSe

Como foi referido acima, os semicondutores de hiato óptico largo têm atraído a atenção da comunidade científica. Nomeadamente a síntese de calcogenetos de zinco,^{10, 17-23} que se torna numa alternativa interessante aos semicondutores à base de cádmio para determinadas situações. Nesta secção foram sintetizadas NPs de ZnSe utilizando diferentes solventes/agentes passivantes de modo a verificar o efeito do solvente nas propriedades finais das nanopartículas resultantes. O mecanismo de nucleação/crescimento é similar ao verificado para os QDs de CdSe.^{24, 25} Uma injeção rápida de TOPSe na mistura de estearato de zinco (ZnSt₂)/solvente produz numerosos núcleos de ZnSe e a etapa de nucleação termina pela descida repentina da temperatura aquando da adição de TOPSe. Num crescimento de difusão controlada, o gradiente de concentração e a temperatura são importantes na determinação da velocidade de crescimento. Ao invés de uma etapa de nucleação, os nanocristais crescem de acordo com um processo dinâmico de adsorção-dessorção das moléculas de solvente coordenadas à superfície. Para formar partículas monodispersas todos os núcleos deverão ser formados rapidamente num curto intervalo de tempo e o crescimento subsequente deverá ocorrer sem que ocorram posteriormente nova nucleação ou aglomeração de partículas pré-formadas.

Numa síntese típica, o ZnSt₂ foi aquecido, até determinada temperatura (ver secção experimental), num solvente de alto ponto de ebulição. Os solventes de alto ponto de ebulição

aqui utilizados foram a oleilamina (OL), octadecilamina (OCDA), óxido de trioctilfosfina (TOPO) e trioctilamina (TOA). Quando se atingiu a temperatura desejada, injectou-se TOPSe e manteve-se a mistura a esta temperatura durante um tempo pré-determinado. Após poucos minutos verificou-se o aparecimento de uma tonalidade amarela na mistura reaccional, correspondendo à formação das NPs de ZnSe. Os tempos de reacção utilizados foram 30 e 90 min. Verificou-se, através do espectro óptico, que não houve alteração do hiato óptico após os 30 min. As experiências foram realizadas a 260 e 300°C. A temperaturas inferiores não se verificou a formação do ZnSe, tal como se pôde concluir pelos espectros ópticos das soluções obtidas.

A Figura 5.1 apresenta os espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe obtidas a diferentes condições de temperatura e solvente. É possível verificar que, a 260°C, não foi possível sintetizar NPs de ZnSe em quantidade detectável com os seguintes solventes passivantes: oleilamina e octadecilamina, uma vez que não se observa a banda correspondente ao hiato óptico deste semiconductor. Mesmo a 300°C, para a octadecilamina, obteve-se pouca quantidade de material e com uma distribuição de tamanhos muito larga, uma vez que se observa uma banda de absorção também larga. Para o caso do TOPO, a 300°C, o espectro óptico de absorção das NPs de ZnSe perde definição sugerindo, também uma larga distribuição de tamanhos.

Sendo assim, partindo dos espectros ópticos de absorção registados, para a síntese de NPs de ZnSe, com um tamanho reduzido (desvio da banda do hiato óptico para maiores energias) e uma distribuição de tamanhos estreita, de entre os solventes utilizados a TOA parece ser o mais indicado. O uso deste solvente origina NPs de ZnSe que apresentam confinamento quântico em função da temperatura de síntese, ou seja, existe um desvio para menores energias do hiato óptico com o aumento da temperatura, sem nunca atingir o valor do hiato óptico do material macrocristalino ($E_g^{\text{bulk}}=2.8 \text{ eV}$; $\lambda=443 \text{ nm}$).

Para o caso particular da reacção de síntese usando o solvente OL, a 300°C, o ZnSe obtido foi analisado por microscopia electrónica de varrimento (SEM). A Figura 5.2 mostra partículas aglomeradas, em que o tamanho dos aglomerados é $16.05 \pm 3.23 \text{ nm}$. No entanto devido às pequenas dimensões das NPs de ZnSe, apenas é possível ver aglomerados de NPs, resultantes do processo de preparação da amostra para microscopia (SEM). Quando se recorreu à equação de Brus para determinar o tamanho de partícula, verificou-se que a amostra preparada apresentava um hiato óptico inferior ($E_g=2.68 \text{ eV}$; $\lambda=460 \text{ nm}$) ao do material macrocristalino. Não foi possível determinar o tamanho de partícula através desta equação.

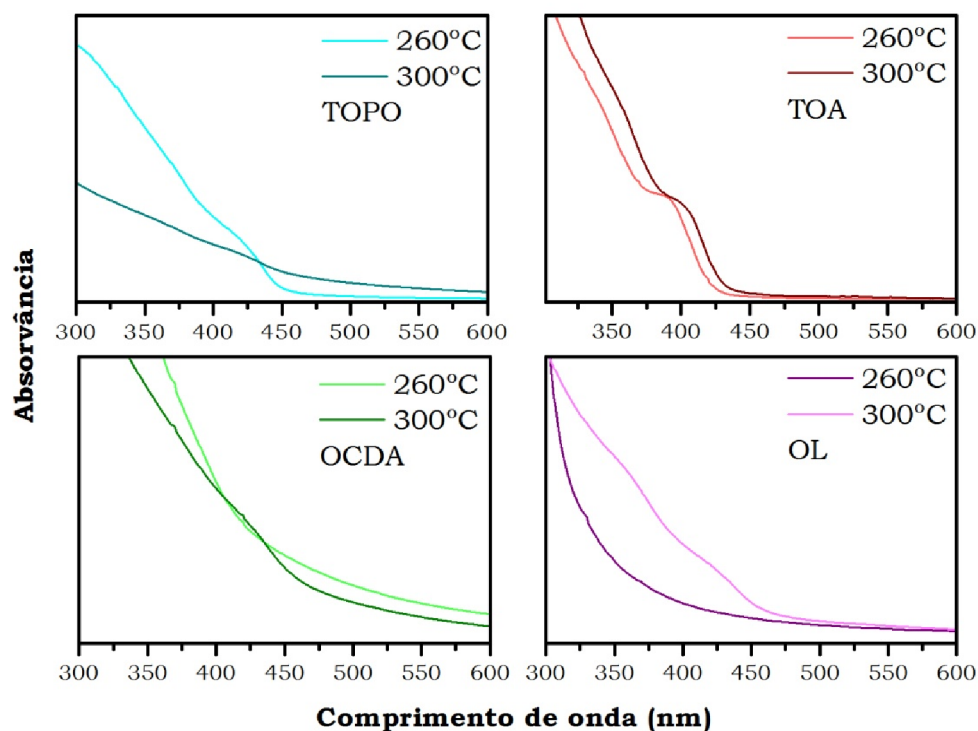


Figura 5.1 – Espectros ópticos de absorção das NPs de ZnSe sintetizadas com diferentes solventes e a diferentes temperaturas.

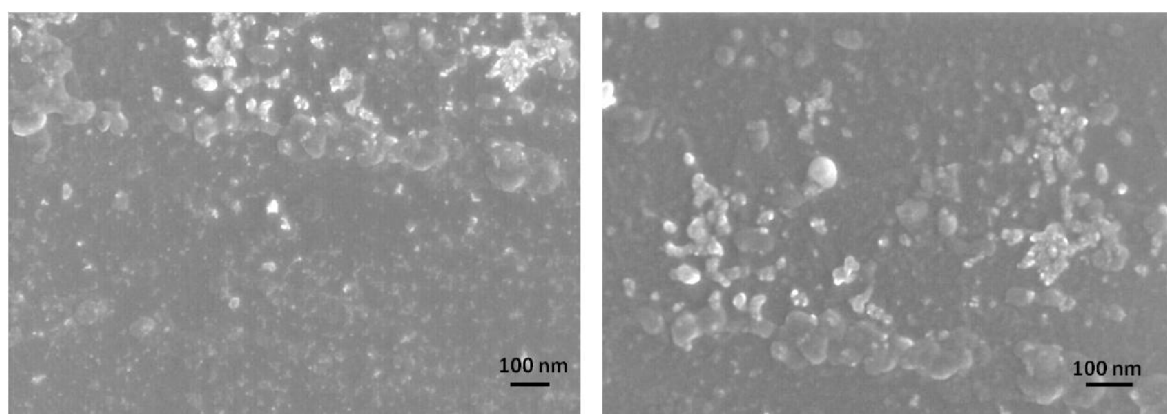


Figura 5.2 – Imagens de SEM da amostra contendo NPs de ZnSe, sintetizadas utilizando a oleilamina como solvente, a 300°C.

Verificou-se por difracção de raios-X de pós que as NPs de ZnSe sintetizadas (Figura 5.3) cristalizavam com a fase hexagonal (tipo *wurtzite*). O aparecimento desta fase cristalina neste tipo de síntese foi verificado por outros autores.^{19, 26-28} As fosfinas e aminas são potenciais ligandos a sítios metálicos localizados à superfície dos calcogenetos metálicos, e

portanto, poderão ter algum efeito no crescimento de nanoestruturas alongadas pela activação da superfície cristalina paralela ao longo do eixo c.

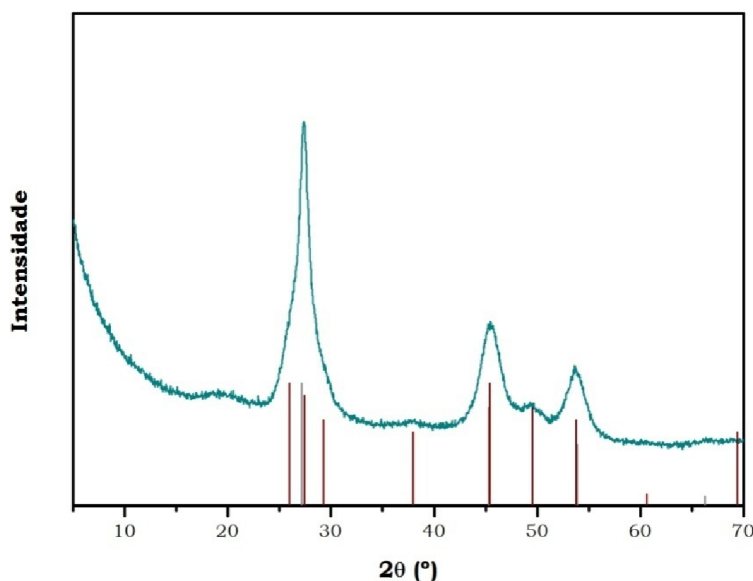


Figura 5.3 - Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe sintetizadas em oleilamina, a 300°C. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe (cinza) e à fase hexagonal do ZnS (vermelho), ficha ICDDPDF nº04-009-7657 e nº01-080-0007, respectivamente.

Os selenetos de metais são compostos que com ateno, e em condições normais, oxidam à superfície originando selenatos ou outros intermediários. Uma vez que as NPs têm uma elevada área de superfície, este processo de oxidação é facilitado. No caso das NPs de ZnSe preparadas verificou-se que, com o tempo, estas de facto oxidavam quando expostas ao ar. À primeira vista, verificou-se que as nanopartículas isoladas em pó já não apresentavam a cor amarela característica mas uma coloração mais suave (branco sujo). Procedeu-se, então, à caracterização deste material por DRX. No difractograma de raios-X de pós da Figura 5.3 é claramente visível o desaparecimento dos picos atribuídos à fase hexagonal do ZnSe e ao aparecimento de picos que não foram possíveis de atribuir, mas que se supõe ser uma mistura de selenitos e selenatos de zinco. Esta observação remete para a importância da modificação superficial de nanoestruturas de ZnSe.

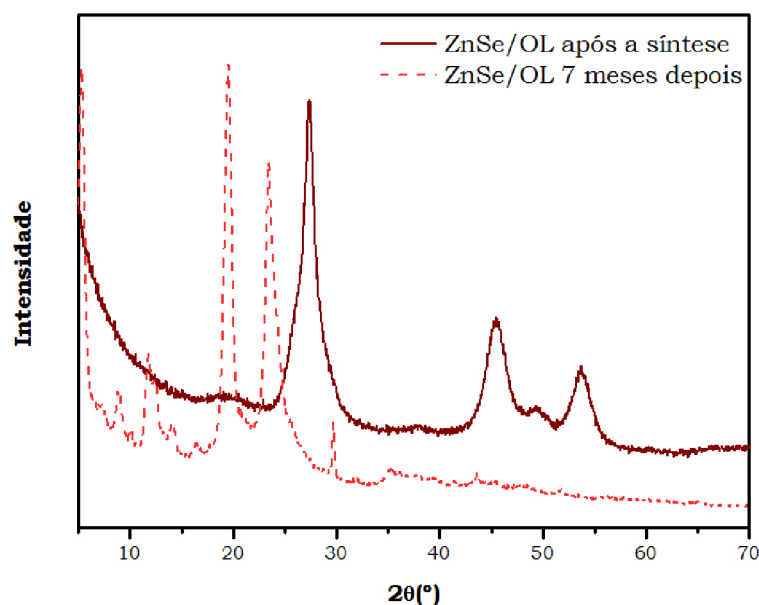


Figura 5.4 - Difractograma de raios-X de pós, efectuado logo após a síntese e após 7 meses, de NPs de ZnSe sintetizadas em oleilamina, a 300°C.

5.2.2 Modificação superficial de nanopartículas de ZnSe com ZnS

O revestimento de nanopartículas de ZnSe por outro semiconductor, dá origem a nanoestruturas tipo núcleo/coróa. No caso que se segue será descrita a síntese e caracterização deste tipo de NPs, nomeadamente ZnSe/ZnS.

O hiato óptico largo do ZnS faz dele uma boa opção como coróa inorgânica passivante para uma variedade de nanocristais semicondutores tipo núcleo/coróa. Para revestir as NPs de ZnSe com uma fase semicondutora de ZnS foi desenvolvido um método que envolve a decomposição de um precursor unimolecular *in situ* na presença das NPs de ZnSe. O precursor de ZnS utilizado foi um complexo catiónico de zinco(II) e amina, com um contra-ão dialquiliditiocarbamato: o $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$. Este método evita o uso de reagentes químicos pirofóricos, como por exemplo o dietilzinco, a elevadas temperaturas, mas também permite um decréscimo na temperatura de reacção, diminuindo assim a probabilidade de nucleações indesejadas do sulfureto metálico. Numa síntese típica, aqueceu-se a mistura reaccional contendo as NPs de ZnSe até aos 100°C. De seguida injectou-se uma mistura do solvente com o precursor unimolecular de Zn (II) e deixou-se reagir durante 30 min. Para o revestimento

de uma monocamada de ZnS, foram escolhidos apenas os solventes passivantes que originaram NPs com uma distribuição de tamanhos mais estreita, ou seja, utilizaram-se os solventes TOA (a 260°C) e a OL (a 300°C). Foram comparados os espectros ópticos de absorção das NPs de ZnSe antes e depois de serem revestidas pela camada inorgânica semicondutora de ZnS (Figura 5.5). Para ambos os solventes não se registaram alterações significativas nos espectros característicos do ZnSe nanocristalino de partida após o revestimento com a coroa de ZnS. Este facto poderá sugerir que não houve alterações significativas dos estados electrónicos do ZnSe e também que não houve incorporação do ZnS no núcleo nanocristalino de ZnSe.²⁹ Bawendi³⁰ *et al.* prepararam nanoestruturas de CdSe/ZnS com diversas espessuras da camada de ZnS. Este grupo verificou que com o aumento da espessura da camada de ZnS, existia um desvio do hiato óptico do CdSe para menores energias, indicando uma fuga do excitão para a coroa da nanoestrutura. Quando este grupo efectuou testes de fotoluminescência verificaram que o rendimento quântico era máximo quando se revestiam as NPs de CdSe com apenas uma monocamada de ZnS. No caso das nanoestruturas aqui preparadas de ZnSe/ZnS, o excitão parece manter-se confinado ao núcleo, pois não se observam alterações significativas no espectro óptico do ZnSe.

Apesar dos espectros ópticos de absorção registados para as nanoestruturas ZnSe/ZnS não apresentarem o desvio do hiato óptico para menores energias, ao efectuar EDXS foi verificada a presença de Zn, Se e S, indicando a presença provável de um revestimento de ZnS.

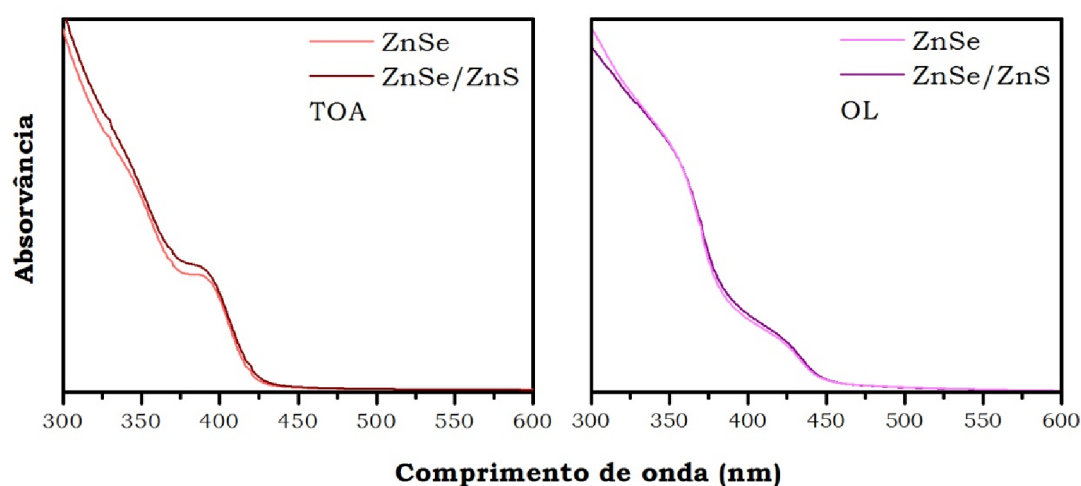


Figura 5.5 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe antes e depois de serem revestidas por ZnS.

Estes sistemas descritos nesta secção foram utilizados em estudos comparativos envolvendo ZnSe obtido em óleos de origem vegetal, tal como se descreve de seguida.

5.3 Nanoestruturas de ZnSe sintetizados em óleos de origem vegetal

Nos últimos anos, tem sido possível a síntese de nanocristais de semicondutores de qualidade elevada, no entanto quase sempre na presença de solventes de origem sintética (por exemplo aminas ou fosfinas).²⁴ Recentemente foi descrito um método de síntese por Deng *et al.*³¹, Jasieniak *et al.*³² e Sapra *et al.*¹³ que elimina o uso de fosfinas no procedimento de síntese. Sapra *et al.*, além de eliminar as fosfinas, utilizaram azeite como solvente principal. Este método elimina solventes químicos caros, como o TOP, abrindo possivelmente as portas à possibilidade de produção em massa destes nanocristais através de um processo mais barato. No contexto deste trabalho, este método é atraente tanto mais que o azeite é um produto natural abundante em Portugal. Para além do azeite, optou-se por investigar outros óleos vegetais, nomeadamente o óleo de amendoim, de soja, de milho e de girassol.

5.3.1 Caracterização dos óleos vegetais

O óleo vegetal é uma gordura constituída por triglicerídeos e, basicamente, são ésteres de glicerina e uma mistura de ácidos gordos, insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos. De modo a compreender as diferenças verificadas nas nanopartículas de ZnSe sintetizadas com os diferentes óleos vegetais, foi necessário caracterizá-los precisamente. A estratégia utilizada para caracterizar os óleos vegetais foi: a) efectuar reacções de transesterificação e b) recorrer à cromatografia gasosa (GC) para determinar quantitativamente a composição química dos diversos óleos vegetais. A cromatografia gasosa é uma ferramenta muito poderosa na determinação de composições, mesmo quando se fala de concentrações baixas.

Para efectuar a caracterização dos óleos vegetais utilizados, foram efectuadas primeiramente reacções de transesterificações. De um modo geral chama-se transesterificação à reacção de um lípido com um álcool para produzir um éster e um subproduto, o glicerol. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma sequência de três reacções reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários (Figura 5.6). Nesta reacção, são necessárias 3 moles de álcool por cada mole de triglicerídeo.³³ Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de

modo a aumentar o rendimento em ésteres e permitir a separação do glicerol formado. Na maioria dos casos, é utilizado um catalisador (por exemplo, NaOH, NaOCH₃ ou KOH) de forma a acelerar a reacção.

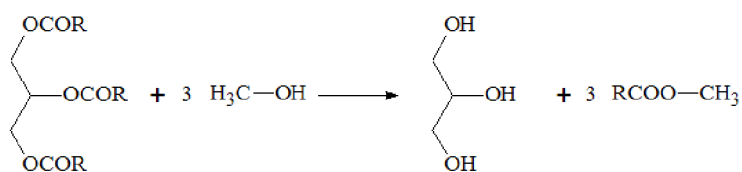


Figura 5.6 – Reacção de transesterificação.

É importante referir que apenas os álcoois primários tais como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na transesterificação.³⁴ A utilização de metanol, na transesterificação, é geralmente preferida por razões económicas e por razões relacionadas com o processo. Como referido acima, para acelerar a reacção de transesterificação utiliza-se um catalisador. Assim, pode-se falar em processos de catálise ácida, básica ou, mais recentemente, em processos enzimáticos. Como catalisadores podem ser utilizados alcóxidos (metóxido de sódio e etóxido de sódio) e hidróxidos de metais alcalinos (hidróxido de potássio e hidróxido de sódio), assim como o carbonato de sódio e de potássio. Os alcóxidos, nomeadamente o metóxido de sódio, são os catalisadores mais activos, conduzindo a rendimentos muito elevados num tempo de reacção reduzido (cerca de 30 minutos é suficiente). No entanto, estes catalisadores são desactivados pela água pelo que, necessitam que o teor de água no álcool e no óleo sejam muito baixos. A utilização dos hidróxidos de sódio e potássio como catalisadores são uma boa alternativa aos alcóxidos, apesar de serem menos activos. De facto, é possível alcançar as mesmas conversões, bastando apenas aumentar a quantidade de catalisador utilizado.

Depois da reacção de transesterificação, a fase rica em metilésteres foi recolhida e foi utilizada a GC para caracterizar os produtos resultantes desta. No presente trabalho, a GC permitiu separar quantitativamente os metilésteres e calcular a percentagem de metilésteres. A percentagem de metilésteres de ácidos gordos (FAME – fatty acid methyl esters) presentes no óleo vegetal foi determinada utilizando a seguinte fórmula:

$$\%FAME = \frac{\text{massa de FAME determinada por GC}}{\text{massa utilizada no ensaio}}$$

Equação 5.1

Os metilésteres, tal como os ácidos gordos, podem ser classificados a partir da quantidade de átomos de carbono e do número de ligações insaturadas da cadeia do ácido gordo correspondente. Assim, um metiléster C18:1 é um metiléster derivado do ácido C18:1, ou seja, o ácido gordo correspondente contém 18 átomos de carbono e uma ligação dupla.

Tabela 5.1 – Composição química dos óleos vegetais determinada por GC e valores citados na literatura.³⁵

		Óleo Vegetal FAME/%				
		Azeite	Amendoim	Milho	Soja	Girassol
C12	Ác. Láurico	0.00 (0)	1.85 (0)	3.60 (0)	1.68 (0)	1.06 (0)
C16	Ác. Palmítico	1.36 (13)	11.24 (11)	13.14 (11)	11.33 (11)	6.74 (7)
C18	Ác. Esteárico	2.59 (3)	2.41 (2)	1.95 (2)	4.10 (4)	3.52 (5)
C18:1	Ác. Oleico	87.73 (71)	57.99 (48)	36.97 (28)	30.06 (24)	29.80 (19)
C18:2	Ác. Linoleico	8.32 (10)	26.51 (32)	44.33 (58)	52.83 (54)	58.89 (68)

Entre parênteses encontram-se os valores encontrados na literatura.

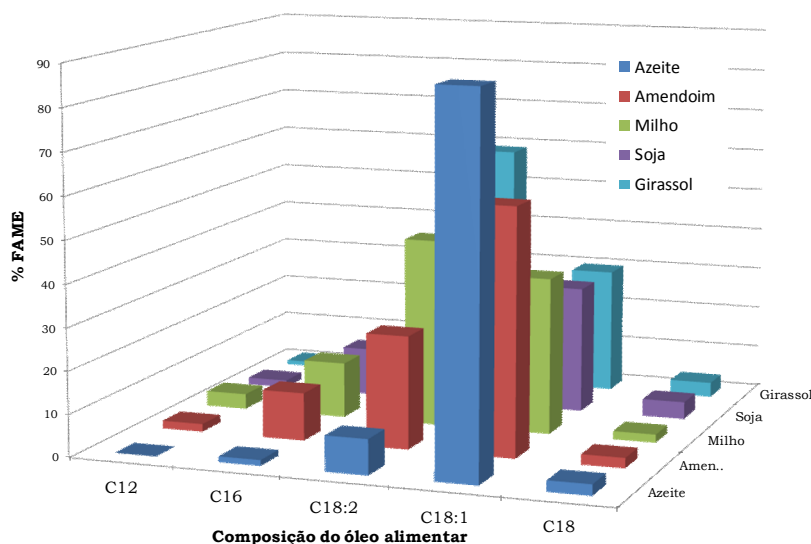


Figura 5.7 – Composição química dos óleos vegetais.

Na Tabela 5.1 encontra-se indicada a composição química para cada um dos óleos vegetais utilizados. É de realçar que os valores determinados por GC são apenas dos metilésteres dos ácidos gordos, sendo excluídos os valores da mistura de ácidos gordos presentes no óleo vegetal antes da transesterificação, por ser uma quantidade desprezável. Os valores encontram-se próximos dos encontrados na literatura. No entanto, as

percentagens retiradas da literatura contemplam essa pequena quantidade de ácidos gordos presentes no óleo vegetal inicial. É importante realçar que cada óleo tem uma composição característica e que depende da sua origem, do modo com é extraído, etc.

5.3.2 Nanoestruturas de ZnSe/ZnS

5.3.2.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnSe

Recentemente, foi proposto um método de síntese que elimina alguns dos solventes de elevado ponto de ebulição, que por vezes são tóxicos, substituindo-os por um produto natural, o azeite.¹³ Este método foi testado inicialmente com o azeite,¹³ uma vez que este tem uma elevada percentagem de ácido oleico (ver Tabela 5.1), um solvente frequentemente utilizado na preparação de nanopartículas de semicondutores.³⁶⁻³⁸ De modo a manter toda a síntese o mais natural possível, substituiu-se a solução de TOPSe por uma mistura de azeite-Se (OO-Se). A cerca de 200-250°C o Se em pó acaba por dissolver no azeite. Esta mistura de Se no azeite é estável durante semanas e poderá ser utilizada posteriormente para a síntese das NPs, utilizando como fonte de Zn(II) o composto precursor Zn(St)₂. No entanto, quando guardado por longos períodos à temperatura ambiente, a solução começa a solidificar, sendo necessário aquecer até cerca de 70°C de modo a obter a viscosidade inicial. Deng *et al.*³¹ descrevem um mecanismo onde o H₂Se é produzido numa mistura reaccional contendo Se. É possível, neste caso, ocorrer a formação de H₂Se pois o azeite contém ácido oleico na sua composição. No entanto, como a produção de OO-Se é efectuada, com fluxo de N₂ contínuo, parte do H₂Se é expelido. Exige no entanto que a síntese seja realizada no nicho, em linha de N₂, com um “borbulhador” contendo lixivia à saída. Numa síntese típica, utilizou-se o estearato de zinco como precursor de ZnSe, aquecendo juntamente com azeite até aos 300°C. Quando se atingiu esta temperatura, injectou-se o azeite-Se (OO-Se) sintetizado anteriormente e manteve-se a temperatura durante 60 min. Para isolar e lavar as nanopartículas foi utilizado acetona para, de seguida, serem dispersas em tolueno.

Procedeu-se igualmente à tentativa de produção de ZnSe nanocristalino utilizando outros óleos vegetais. Para tal, foi sintetizado a mistura do óleo vegetal com o Se adicionando Se em pó a cada um dos óleos vegetais. O método de síntese foi idêntico ao utilizado para o azeite como solvente.

Para proceder à caracterização óptica dos materiais sintetizados recorreu-se à espectroscopia de UV-vis e fotoluminescência; para a caracterização morfológica, mais uma vez, recorreu-se à microscopia electrónica de transmissão (TEM) e para a caracterização estrutural, utilizaram-se a difracção de raios-X de pós e espectroscopia de IV.

O material semiconductor ZnSe poderá cristalizar em duas estruturas: com uma fase cristalina hexagonal (*wurtzite* - Figura 5.8a) ou, mais frequentemente, com uma fase cristalina cúbica (blenda de zinco - Figura 5.8b). O padrão de difracção de raios-X de pós de NPs de ZnSe preparadas em azeite está representado a azul na Figura 5.9. As NPs de ZnSe apresentam-se na fase cúbica, o que aliás já foi verificado por outros autores.^{10, 18, 39} No caso deste tipo de solventes, de coordenação fraca ou mesmo sem coordenação, não existe nenhum tipo de coordenação preferencial aos calcogenetos, dando origem a uma estrutura cúbica,⁴⁰ e não a estrutura hexagonal observada no ZnSe preparado com os solventes sintéticos utilizados anteriormente.

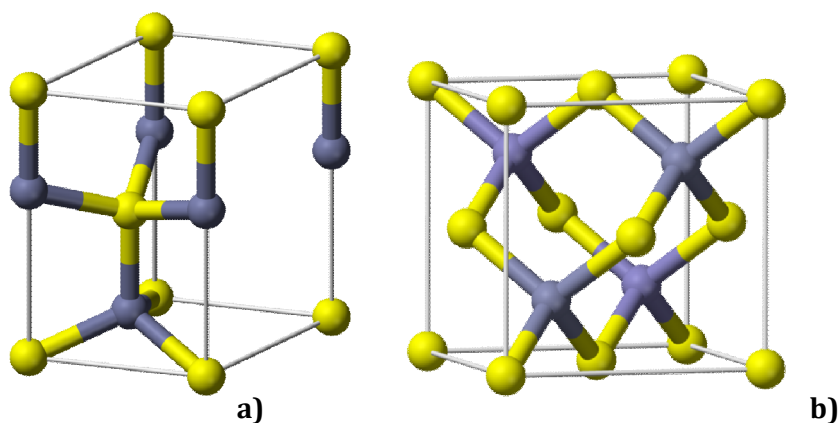


Figura 5.8 - Estruturas cristalinas de ZnSe (a) *wurtzite* e (b) blenda de zinco.

Os picos excedentes poderão ter uma, de duas, explicações. Estes picos poderão ser atribuídos a estearato de zinco que não reagiu. No entanto, esta hipótese é pouco provável devido à temperatura elevada utilizada (300°C). A esta temperatura este precursor é conhecido por decompôr, formando ZnO, sendo muito difícil permanecer precursor em solução.⁴¹ Outra hipótese seria a formação de espécies complexas com o Zn(II). O zinco (II) tende a formar complexos com ligandos contendo átomos dadores -O, -N ou -S. Chen *et al.*²⁸ adicionaram ácido láurico ao ZnO de modo a formar um complexo carboxilato que mais tarde reagiria com o TOPSe para formar ZnSe. Este complexo apresenta picos de difracção entre $2\theta = 19^\circ$ e os 24° e uma banda larga a cerca de $2\theta = 38^\circ$. Este tipo de ligandos ocorre naturalmente nos óleos utilizados neste trabalho (Tabela 5.1), podendo então verificar-se a

formação de complexos de Zn(II) com carboxilatos. Uma vez que um dos componentes maioritários do óleo de amendoim é o ácido linoleico, pensou-se que se poderia formar um complexo entre o Zn(II) e este ácido. A ausência de picos de difracção atribuídos ao ZnO é uma indicação que este dissolveu todo, formando possivelmente este complexo. Os ácidos gordos constituintes destes óleos vegetais utilizados funcionam como solventes coordenativos na reacção e poderão afectar tanto a etapa de nucleação como a de crescimento das nanopartículas. Os ácidos gordos (composição maioritária dos óleos vegetais) poderão afectar a nucleação e crescimento das nanopartículas uma vez que as cadeias impedem a decomposição e migração do precursor. Para comprovar esta teoria sintetizou-se o linoleato de zinco (ZnLin_2) e traçou-se o difractograma de raios-X de pós. Para comparar também se juntou os picos de difracção referentes ao ZnSt_2 e ao oleato de zinco (ZnOl_2). Uma vez que os compostos ZnLin_2 , ZnSt_2 e ZnOl_2 são isoestruturais, estes deverão apresentar vários picos afilados e não um pico largo como surge no padrão de difracção das NPs de ZnSe sintetizadas utilizando o óleo de amendoim (Figura 5.9). No entanto, continuou a não ser possível identificar os picos apresentados abaixo de $2\theta=25^\circ$.

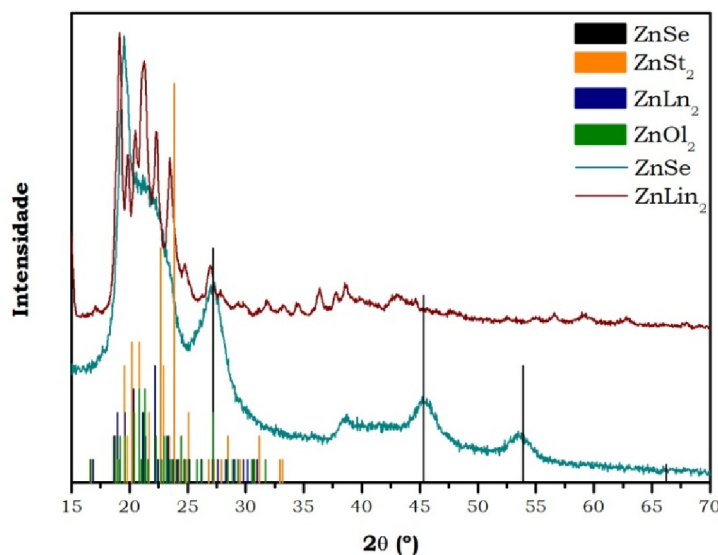


Figura 5.9 – Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim e ZnLin_2 . As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe, ao ZnSt_2 , ZnLin_2 e ZnOl_2 , ficha ICDDPDF nº04-009-7657, nº00-055-1618, nº00-055-1620 e nº00-055-1619.

Uma outra hipótese para o aparecimento destes dois picos poderá provir do óleo de amendoim em si. Para tal foi efectuada uma pequena experiência: traçou-se o difractograma de raios-X de pós do ZnSe macrocristalino comercial, efectuou-se um tratamento térmico semelhante ao que as NPs sofreram neste ZnSe macrocristalino e traçou-se o difractograma

do pó resultante. O difractograma de raios-X de pós das partículas macrocristalinas de ZnSe não sofreu qualquer alteração após o tratamento com o óleo de amendoim, dando a indicação que os picos largos a $2\theta < 25^\circ$, apresentados no difractograma de raios-X de pós das NPs não é proveniente do óleo de amendoim.

Não sendo nenhuma das hipóteses acima referidas, poderão os picos ainda dever-se a possíveis produtos intermediários resultantes da oxidação das NPs. De facto, os picos de difracção observados no difractograma de raios-X de pós resultantes da oxidação das NPs de ZnSe descritos no subcapítulo anterior (Figura 5.4), aparecem aproximadamente na mesma zona do difractograma ($19^\circ < 2\theta < 25^\circ$).

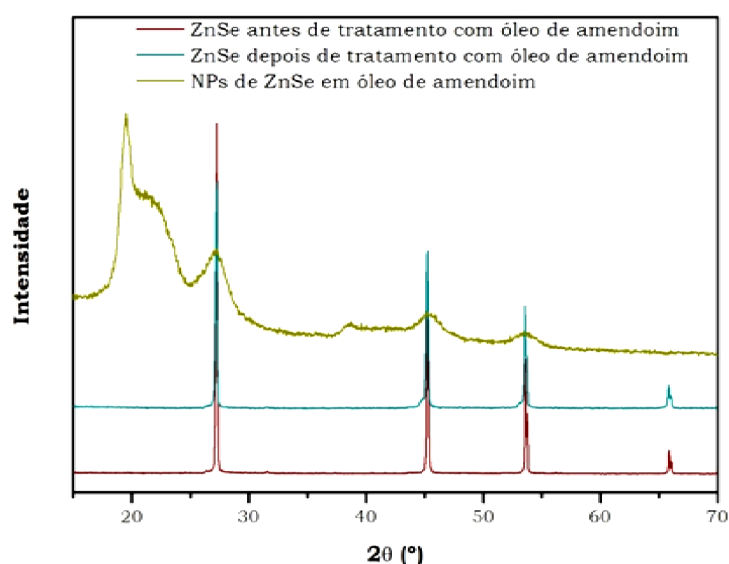


Figura 5.10 – Difractograma de raios-X de pós de ZnSe antes e após tratamento com óleo de amendoim e NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim.

Para cada um dos solventes naturais, obtiveram-se NPs de tamanho uniforme (Figura 5.12). No entanto, cada solvente deu origem a NPs de tamanhos e morfologias diferentes. Na Tabela 5.2 encontram-se indicados os tamanhos médios e respectivos histogramas das NPs de ZnSe, obtidos a partir das imagens de TEM. Para todos os óleos vegetais, excepto o óleo de soja, obtiveram-se NPs com uma morfologia aproximadamente esférica. No caso do óleo de soja obtiveram-se nanofibras. No geral, existe pouca diferença nos tamanhos de partícula das NPs de ZnSe preparadas, sendo que as partículas esféricas mais pequenas são as preparadas em óleo de milho e as maiores em óleo de girassol. Comparando os resultados resumidos na Tabela 5.2 com a composição dos diferentes óleos vegetais (Tabela 5.1), não parece haver

qualquer relação com o tamanho e morfologia das NPs de ZnSe sintetizadas e o óleo vegetal empregue na sua síntese.

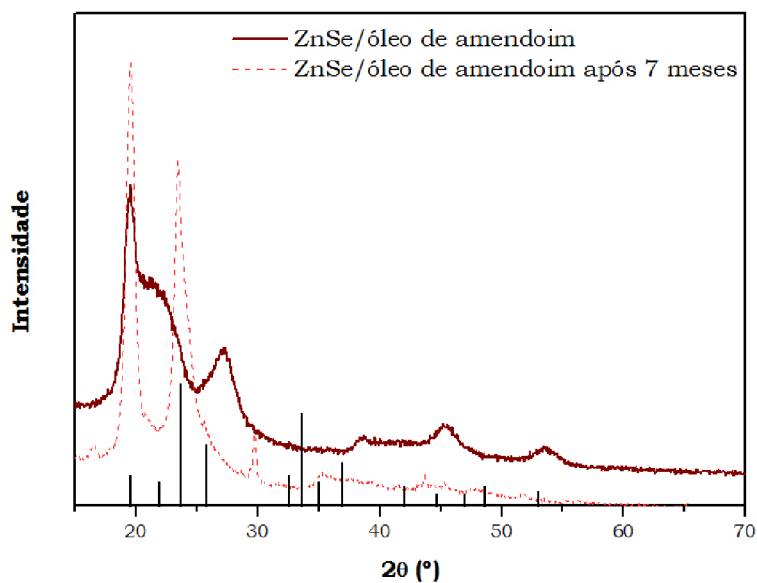


Figura 5.11 – Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim (Registo depois da síntese e após 7 meses de síntese). As barras verticais representam os picos de difracção associados ao ZnSeO_4 , ficha ICDDPDF n°00-019-1475.

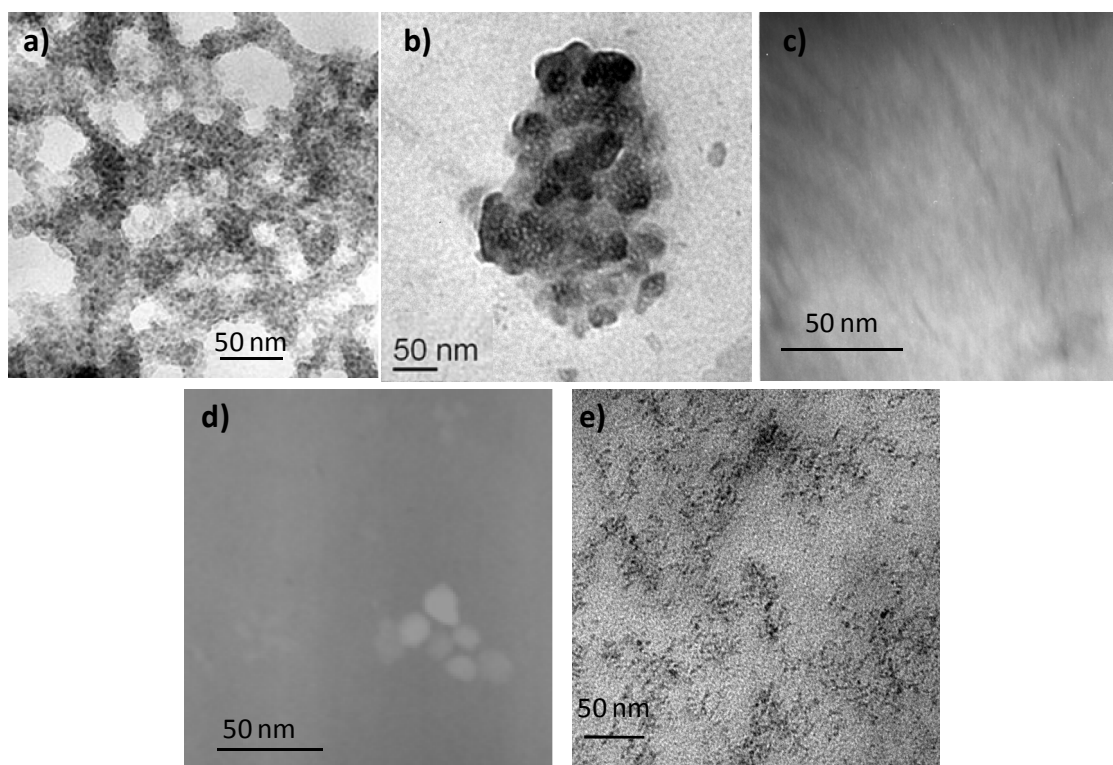


Figura 5.12 – Imagens de TEM das NPs de ZnSe preparadas em diversos óleos vegetais: a) azeite, b) amendoim; c) soja; d) girassol e e) milho.

Tabela 5.2 – Diâmetro das NPs de ZnSe consoante o óleo vegetal utilizado.

d _{médio} (nm)		Histograma																				
Azeite	4.1 ± 0.8	<table><caption>Data for Azeite Histogram</caption><thead><tr><th>d (nm)</th><th>Frequência</th></tr></thead><tbody><tr><td>3</td><td>3</td></tr><tr><td>4</td><td>6</td></tr><tr><td>5</td><td>9</td></tr><tr><td>6</td><td>2</td></tr></tbody></table>	d (nm)	Frequência	3	3	4	6	5	9	6	2										
d (nm)	Frequência																					
3	3																					
4	6																					
5	9																					
6	2																					
Amendoim	5.6 ± 1.1	<table><caption>Data for Amendoim Histogram</caption><thead><tr><th>d (nm)</th><th>Frequência</th></tr></thead><tbody><tr><td>4</td><td>3</td></tr><tr><td>5</td><td>5</td></tr><tr><td>6</td><td>4</td></tr><tr><td>7</td><td>3</td></tr><tr><td>8</td><td>1</td></tr></tbody></table>	d (nm)	Frequência	4	3	5	5	6	4	7	3	8	1								
d (nm)	Frequência																					
4	3																					
5	5																					
6	4																					
7	3																					
8	1																					
Soja	2.2 ± 0.7*	<table><caption>Data for Soja Histogram</caption><thead><tr><th>d (nm)</th><th>Frequência</th></tr></thead><tbody><tr><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2</td><td>12</td></tr><tr><td>3</td><td>3</td></tr><tr><td>4</td><td>2</td></tr></tbody></table>	d (nm)	Frequência	1	3	2	12	3	3	4	2										
d (nm)	Frequência																					
1	3																					
2	12																					
3	3																					
4	2																					
Girassol	6.0 ± 2.2	<table><caption>Data for Girassol Histogram</caption><thead><tr><th>d (nm)</th><th>Frequência</th></tr></thead><tbody><tr><td>3</td><td>2</td></tr><tr><td>4</td><td>6</td></tr><tr><td>5</td><td>6</td></tr><tr><td>6</td><td>4</td></tr><tr><td>7</td><td>4</td></tr><tr><td>8</td><td>3</td></tr><tr><td>9</td><td>3</td></tr><tr><td>10</td><td>3</td></tr><tr><td>11</td><td>3</td></tr></tbody></table>	d (nm)	Frequência	3	2	4	6	5	6	6	4	7	4	8	3	9	3	10	3	11	3
d (nm)	Frequência																					
3	2																					
4	6																					
5	6																					
6	4																					
7	4																					
8	3																					
9	3																					
10	3																					
11	3																					
Milho	3.8 ± 0.8	<table><caption>Data for Milho Histogram</caption><thead><tr><th>d (nm)</th><th>Frequência</th></tr></thead><tbody><tr><td>3</td><td>5</td></tr><tr><td>4</td><td>15</td></tr><tr><td>5</td><td>7</td></tr><tr><td>6</td><td>3</td></tr></tbody></table>	d (nm)	Frequência	3	5	4	15	5	7	6	3										
d (nm)	Frequência																					
3	5																					
4	15																					
5	7																					
6	3																					

* Referente à espessura das nanofibras.

Os espectros ópticos de absorção das NPs de ZnSe obtidos a partir dos diversos óleos vegetais encontram-se na Figura 5.13.

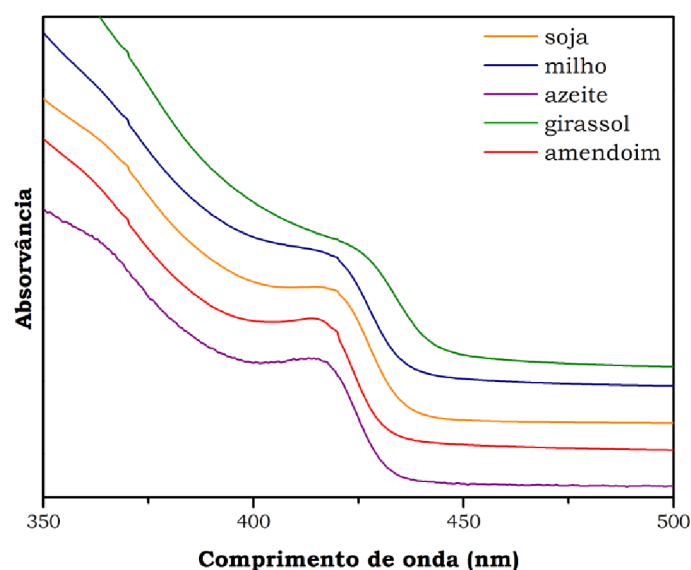


Figura 5.13 – Espectros ópticos de absorção das NPs de ZnSe obtidas em óleos vegetais.

Tabela 5.3 – Diâmetro médio das NPs de ZnSe calculado a partir dos espectros ópticos de absorção.

	λ_{onset} (nm)	D (nm) ¹
Soja	433.0	2.95 ²
Azeite	433.4	4.94
Girassol	441.9	5.40
Milho	439.9	5.28
Amendoim	433.4	4.94

¹ Calculado utilizando a Equação de Brus (Equação 1.1).

² A espessura das nanofibras calculada utilizando a Equação 1.2.

A banda apresentada nos espectros ópticos de absorção é relativa ao hiato óptico do ZnSe nanocristalino uma vez que este apresenta um ligeiro desvio para maiores energias (menores comprimentos) em relação ao mesmo semiconductor macrocristalino (2.8 eV, 443 nm). A partir do valor do hiato óptico foi possível calcular o diâmetro das partículas, admitindo que são esféricas, utilizando a equação de Brus (Equação 1.1) e para o caso das nanofibras, utilizou-se a equação 1.2. Estes valores encontram-se resumidos na Tabela 5.3.

Comparando os tamanhos de partícula de ZnSe obtidos pelas imagens de TEM (Tabela 5.2) com os calculados pelas equações 1.1 e 1.2 (Tabela 5.3), verifica-se uma concordância razoável, excepto para o caso do óleo de milho.

Utilizando resultados obtidos para as composições químicas dos óleos vegetais, simulou-se a composição química de um óleo vegetal a partir dos respectivos ácidos gordos puros, de modo a investigar o uso de produtos naturais ao invés de uma mistura de ácidos gordos. Para tal, utilizou-se o óleo de girassol como base de estudo. Para esta experiência, substituiu-se o óleo de girassol com uma formulação de óleo de girassol elaborada no laboratório. Mantiveram-se constantes todas as outras condições de síntese, como a quantidade de precursor utilizado, temperatura de síntese e tempo de reacção.

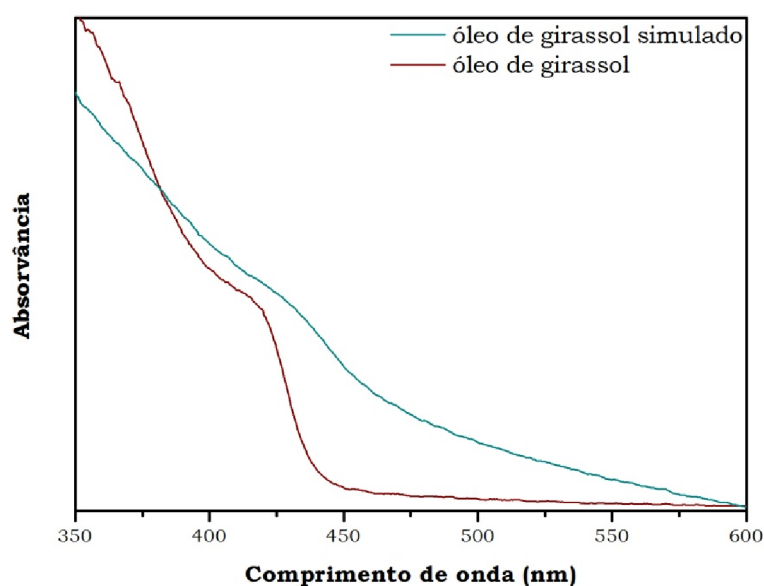


Figura 5.14 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe preparadas utilizando óleo de girassol e óleo de girassol simulado.

Na Figura 5.14 encontram-se os espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de girassol e num “óleo de girassol” preparado no laboratório. Com o óleo de girassol simulado conseguiram-se sintetizar efectivamente NPs de ZnSe, no entanto, além do hiato óptico se encontrar desviado para comprimentos de onda maiores (tamanhos de partícula maiores), este também se apresenta sob a forma de uma banda muito larga e pouco definida (distribuição de tamanhos de partícula grande). Com esta experiência conseguiu-se demonstrar que não é apenas a mistura dos ácidos gordos que tornam

característico o óleo vegetal como solvente. Não se pode esquecer que um óleo vegetal é composto por triglicerídeos que são, basicamente, ésteres de glicerina e uma mistura de ácidos gordos e não apenas pela mistura de ácidos gordos. Estes ésteres poderão ter um papel importante na síntese de NPs de ZnSe com uma estreita distribuição de tamanhos de partícula.

O ZnSe é reconhecido como um dos semicondutores II-VI mais importantes no âmbito de aplicações na optoelectrónica. O seu hiato óptico de 2.8 eV, à temperatura ambiente, é suficientemente largo para providenciar emissão no azul e a maiores comprimentos de onda. A baixa temperatura, a recombinação óptica deste semiconductor macrocristalino é frequentemente dominada pela presença de excitões livres e ligados, assim como pela recombinação devido a defeitos no material. À temperatura ambiente, para além da recombinação banda a banda a ~ 2.7 eV, são observadas bandas de emissão largas devidas a níveis energéticos profundos. Foram efectuados estudos de fotoluminescência, em parceria com o Departamento de Física da Universidade de Aveiro, de modo a investigar a fotoluminescência do ZnSe preparado.

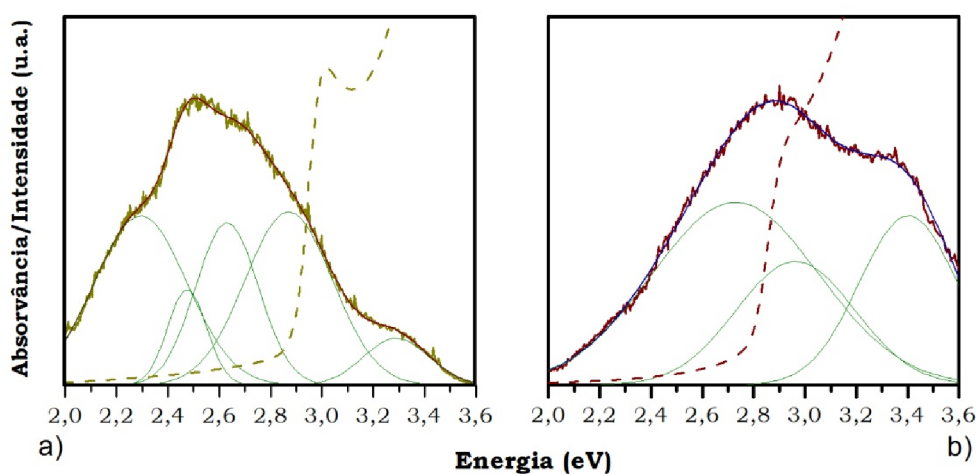


Figura 5.15 – Espectros ópticos de absorção e fotoluminescência de NPs de ZnSe sintetizadas em a) azeite e b) óleo de girassol.

Na Figura 5.15 estão representados os espectros de fotoluminescência, à temperatura ambiente, das NPs de ZnSe sintetizadas em azeite (a) e óleo de girassol (b). Os espectros de PL foram obtidos com excitação UV (325 nm – 3.81 eV) e a emissão dos colóides é

caracterizada pela presença de três ou cinco bandas largas. Na região de maiores energias o elevado número de bandas poderá eventualmente ser devido à distribuição de tamanhos das NPs e na região de menores energias, a banda é devido, provavelmente, à presença de defeitos profundos. Um dos problemas identificados nos espectros das NPs de ZnSe corresponde ao facto das bandas de emissão serem extremamente largas reflectindo, eventualmente uma distribuição de tamanhos muito elevada ou então ser indicativa de alguma oxidação das NPs de ZnSe. Esta oxidação poderá originar diferentes populações, dando origem a várias bandas. Aliás esta hipótese estaria de acordo com os resultados descritos anteriormente onde este alargamento de banda já foi observado por outro grupo de investigação aquando da síntese de CdSe com ácido oleico.⁴² Por outro lado, para o caso do óleo de girassol, observa-se uma banda de emissão $\sim 3.3\text{-}3.4$ eV, sugerindo que eventualmente se tenha formado uma fase de ZnO durante a síntese. Esta fase de ZnO poderá vir de uma oxidação à superfície do ZnSe, uma vez que estas NPs não foram analisadas logo após a síntese.

5.3.2.2 Decomposição térmica de precursores $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Et}_2\text{dtc}]$

De modo a revestir as NPs de ZnSe com uma fase de ZnS, foi desenvolvido pelo nosso grupo de investigação⁴³ uma nova estratégia de modificação superficial utilizando o precursor unimolecular $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$. Para implementar esta estratégia de revestimento foi necessário testar a viabilidade deste precursor unimolecular de Zn(II) usando os óleos vegetais como solventes. Assim sendo, procedeu-se a uma decomposição deste precursor em óleo de girassol. O difractograma de raios-X de pós (Figura 5.16) indica que este tipo de precursor efectivamente se decompõe, formando-se ZnS hexagonal à temperatura de 100°C. Neste caso o material obtido partindo do $[\text{Zn}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$, a esta temperatura apresenta baixa cristalinidade, pelo que não foi possível identificar a fase presente por DRX. O revestimento das partículas a temperaturas relativamente baixas poderá originar uma decomposição incompleta de precursores do tipo ditiocarbamatos simples utilizados ou então a uma baixa cristalinidade da coroa de ZnS. A temperatura ideal de crescimento é independente do tamanho do núcleo, de modo a garantir que o tamanho de partícula do núcleo de ZnSe se mantém constante, e que a fase da coroa atinge uma elevada cristalinidade.³⁰ Liu *et al.*⁴⁴ sintetizaram NPs de ZnS com fase cristalina hexagonal partindo do $[\text{Zn}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$. No entanto utilizaram temperaturas elevadas (280°C) e a reacção ocorre durante um longo período de

tempo (12h). Apesar da elevada cristalinidade das nanopartículas semicondutoras obtidas por este grupo de investigação, neste contexto, estas temperaturas são indesejáveis para o revestimento dos núcleos semicondutores uma vez que poderiam comprometer a qualidade dos mesmos, nomeadamente alterar o seu tamanho através do amadurecimento de Ostwald e, conseqüentemente, as suas propriedades ópticas.

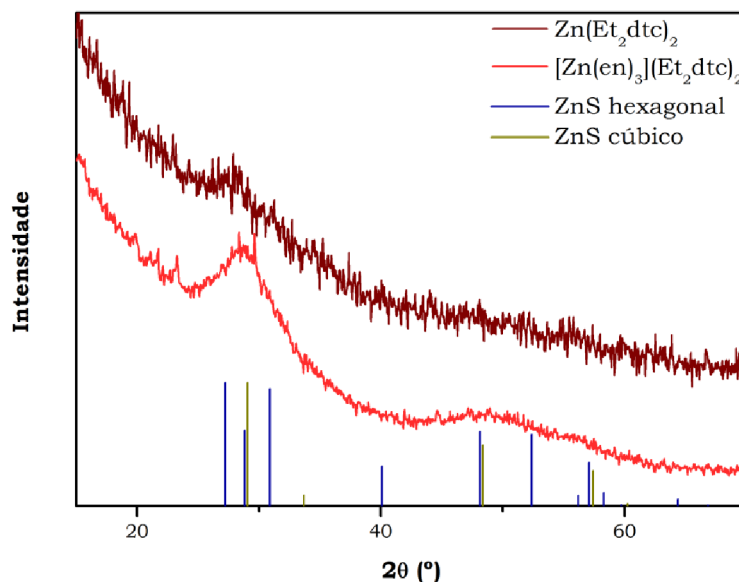


Figura 5.16 – Difractogramas de raios-X de pós da decomposição de vários precursores unimoleculares utilizando óleo de girassol. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica e hexagonal do ZnS, ficha ICDDPDF n°01-079-0043 e n°01-080-0007, respectivamente.

Deste modo, comprovou-se que este precursor unimolecular, em conjunto com os óleos vegetais, poderá ser viável como um método de deposição de uma coroa inorgânica num outro material semiconductor com hiato óptico mais estreito, nomeadamente o ZnSe. Este aspecto foi investigado tal como a seguir se descreve.

5.3.2.3 Modificação superficial de nanopartículas de ZnSe com ZnS

Para revestir as NPs de ZnSe com uma fase semicondutora de ZnS foi desenvolvido um método que recorre à decomposição do complexo $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$, no óleo alimentar e na presença das NPs de ZnSe.

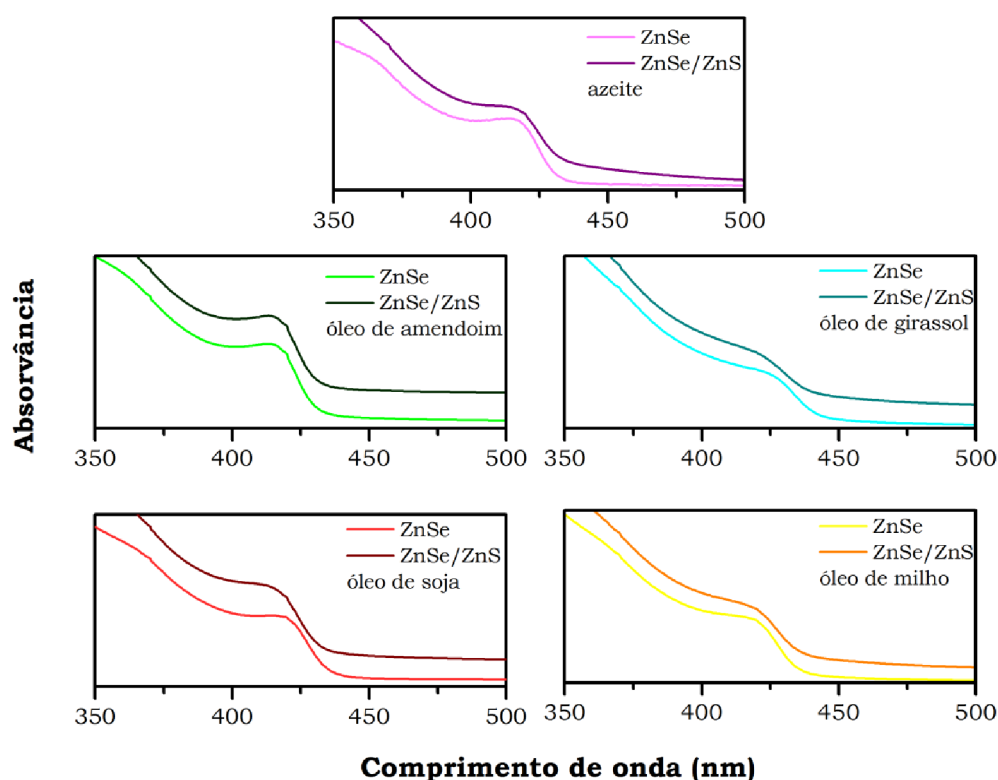


Figura 5.17 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe antes e após de serem revestidas por ZnS.

Dos óleos vegetais utilizados para sintetizar nanoestruturas de ZnSe/ZnS, apenas se verificou, no espectro óptico de absorção, um pequeno desvio para menores energias do hiato óptico para o caso do azeite. Este desvio poderá ser devido a:

- uma evasão parcial do excitão para a matriz do ZnS;³⁰
- ao relaxamento do confinamento quântico proveniente do desenvolvimento de uma coroa;⁴⁵
- à presença de uma solução sólida na interface núcleo/coróa.⁴⁶

Para os restantes óleos vegetais não se verificou este desvio para menores energias após o crescimento gradual do ZnS em ZnSe. Este facto poderá sugerir que não houve grandes alterações dos estados electrónicos do ZnSe e também que não houve incorporação do ZnS no núcleo nanocristalino de ZnSe.²⁹

Hines *et al.*⁴⁷ descobriram que as partículas núcleo/coróa de CdSe/ZnS produzidas tinham uma emissão significativamente mais elevada do que apenas as NPs de CdSe. Sendo assim haveria uma maior conversão de energia. Esta conversão traduz-se num maior rendimento quântico. Assim sendo, a adição de uma fina camada de ZnS reduz o número de defeitos à superfície que, por sua vez, reduz a ocorrência de recombinações à superfície dos

pares electrão-lacuna e aumentando o rendimento quântico. Utilizando esta coroa inorgânica (ZnS), Hines produziu nanoestruturas núcleo/corona com rendimentos quânticos elevados e aumentando também a sua estabilidade química.⁴⁷ O ZnSe já foi revestido com ZnS recorrendo aos precursores organometálicos, dando origem a uma emissão a cerca de 3.09 eV (400 nm) e um rendimento quântico de 17%.⁴⁸ Chen et al. recorreram a um método de passo único utilizando precursores alternativos (laureato de zinco e TOPS) e obtiveram rendimentos quânticos de 30%.²⁸ Assim sendo foram efectuados estudos de fotoluminescência de modo a verificar se de facto existia um aumento significativo da emissão das nanoestruturas revestidas ao invés das NPs simples (Figura 5.18).

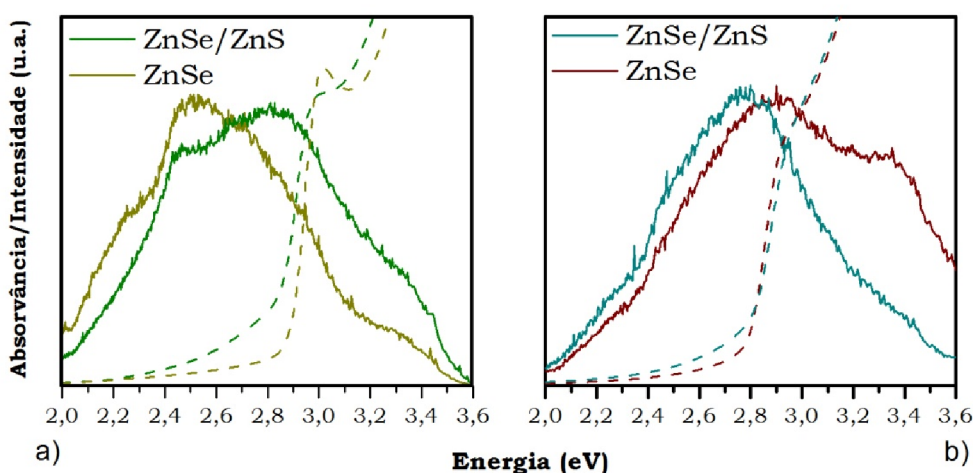


Figura 5.18 – Espectros ópticos de absorção e fotoluminescência de NPs de ZnSe e ZnSe/ZnS sintetizadas em a) azeite e b) óleo de girassol.

Neste caso, não se verificou um aumento da intensidade de emissão das nanoestruturas ZnSe/ZnS comparativamente às NPs iniciais. No entanto, verificou-se um ligeiro desvio da banda de emissão característica do ZnSe. Estes resultados são de difícil interpretação uma vez que a banda inicial atribuída ao ZnSe é muito larga. Uma particularidade interessante é que, no caso do solvente óleo de girassol, a banda a 3.4 eV anteriormente atribuída ao ZnO deixa de se observar após tratamento com ZnS. Isto poderá ser uma indicação de que a modificação superficial com ZnS, além de “limpar” a superfície do núcleo da oxidação, torna-a menos sensível às alterações no ambiente local da superfície, como por exemplo a presença de oxigénio. Para confirmar o estado das NPs repetiu-se a

análise por UV/vis e verificou-se que realmente a mistura reaccional inicial já não era constituída por ZnSe (Figura 5.19).

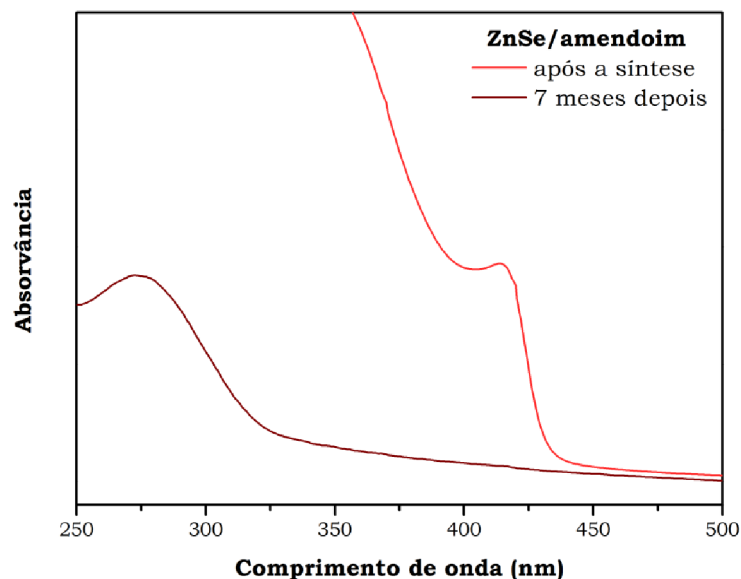


Figura 5.19 – Espectros ópticos de absorção de NPs de ZnSe sintetizadas em óleo de amendoim, imediatamente após a síntese e 7 meses depois.

Logo após a síntese, as nanoestruturas de ZnSe/ZnS foram caracterizadas morfológicamente recorrendo à microscopia de transmissão (Figura 5.20). Como seria de esperar, não se conseguiu observar qualquer tipo de heteroestruturas pelas imagens de TEM, mas apenas conjuntos de nanopartículas pouco dispersas. Analisando as imagens de TEM foi possível traçar o histograma da distribuição de tamanhos de partícula (Tabela 5.4).

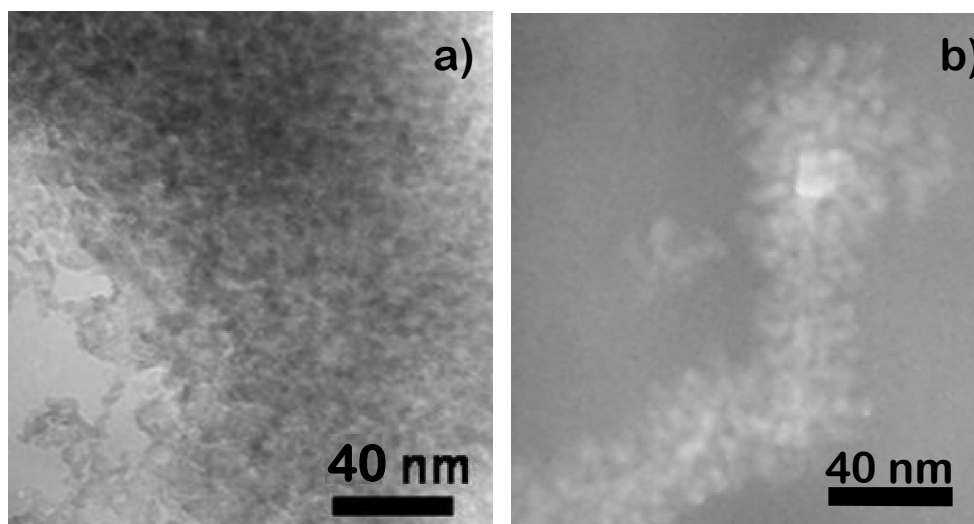


Figura 5.20- Imagens de TEM das nanoestruturas de ZnSe/ZnS em: a) azeite e b) óleo de girassol.

Tabela 5.4 - Diâmetro das NPs de ZnSe e ZnSe/ZnS consoante o óleo vegetal utilizado.

	$d_{\text{médio}}$ (nm)	Histograma (ZnSe/ZnS)
Azeite	ZnSe 4.1 ± 0.8	
	ZnSe/ZnS 5.7 ± 1.2	
Girassol	ZnSe 6.0 ± 2.2	
	ZnSe/ZnS 5.3 ± 0.8	

As NPs de ZnSe/ZnS foram também caracterizadas por difracção de raios-X de pós (Figura 5.21) tendo sido confirmada a presença da fase cúbica de ZnSe para estas nanoestruturas. No entanto, para as reflexões (111) e (220), os picos de difracção encontram-se ligeiramente desviados para maiores ângulos 2θ e para a reflexão (311) o pico encontra-se ligeiramente desviado para menores ângulos 2θ em relação aos picos observados das NPs de

ZnSe originais. Este desvio é provavelmente devido ao crescimento da fase de ZnS como já havia sido descrito em estudos de difracção de raios-X realizados em nanoestruturas de ZnSe revestidas com uma monocamada de ZnS,⁴⁹ uma vez que os picos de difracção do ZnSe tendem a desviar-se para os picos de difracção de maior intensidade do ZnS.

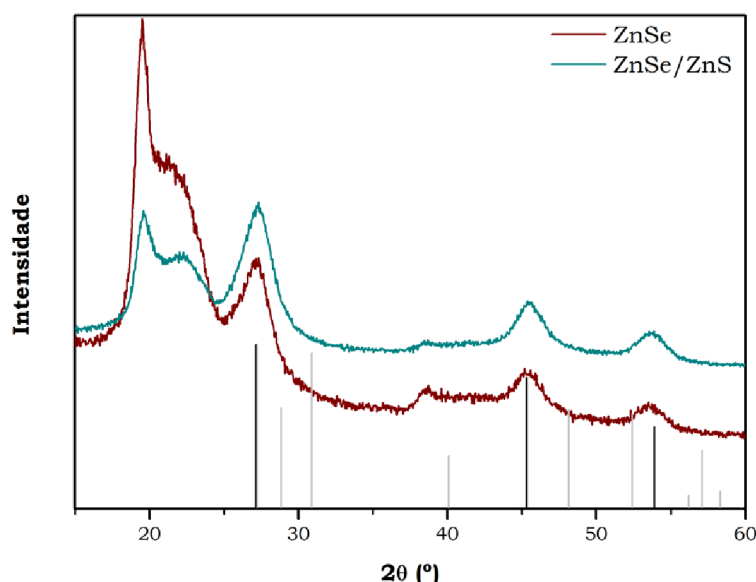


Figura 5.21 - Difractograma de raios-X de pós de NPs de ZnSe e ZnSe/ZnS, sintetizadas em óleo de amendoim. As barras verticais representam as difracções associadas à fase cúbica do ZnSe (preto) e à fase hexagonal do ZnS (cinza), ficha ICDDPDF nº04-009-7657 e nº01-080-0007, respectivamente.

Para investigar a superfície das nanoestruturas de ZnSe e de ZnSe/ZnS, recorreu-se à técnica de XPS. Quando as amostras ficam guardadas durante longos períodos de tempo (meses ou anos), e dependendo das condições de armazenamento, a superfície destas tem tendência a oxidar. Foi então efectuado um estudo sistemático de XPS onde se analisaram as seguintes amostras:

- ZnSe/amendoim (ZnSe-1) mantido ao ar durante 7 meses;
- ZnSe/ZnS/amendoim (ZnSe/ZnS-1) mantido ao ar durante 7 meses;
- ZnSe/amendoim (ZnSe-2) mantido num exsiccador durante 7 dias;
- ZnSe/ZnS/amendoim (ZnSe/ZnS-2) mantido num exsiccador durante 7 dias.

Como já foi referido, o grau de passivação da superfície do ZnSe pelo ZnS é examinada pela exposição da superfície das nanopartículas ao ar por períodos extensos e estudando a evolução do pico do Se. O pico do Se aparece por volta dos 55 eV. Apesar de não ser de

distinção fácil no gráfico Se 3d da Figura 5.22, na Tabela 5.5 verifica-se que de facto existe uma percentagem muito baixa de Se. Nas NPs *ZnSe-2* e nas nanoestruturas *ZnSe/ZnS-2* o pico Se 3d já é bastante mais visível (Figura 5.23). A oxidação das NPs de ZnSe dá origem ao aparecimento de um pico extra do Se 3d a energias mais elevadas, correspondendo à formação do SeO_2 . Este pico aparece por volta dos 59 eV e é observado nas nanoestruturas de *ZnSe/ZnS-1* e ligeiramente nas de *ZnSe/ZnS-2*. Esta oxidação poderá ocorrer devido a um revestimento parcial das NPs com a coroa ZnS.³⁰ Sendo assim ainda existe Se à superfície susceptíveis a oxidação.

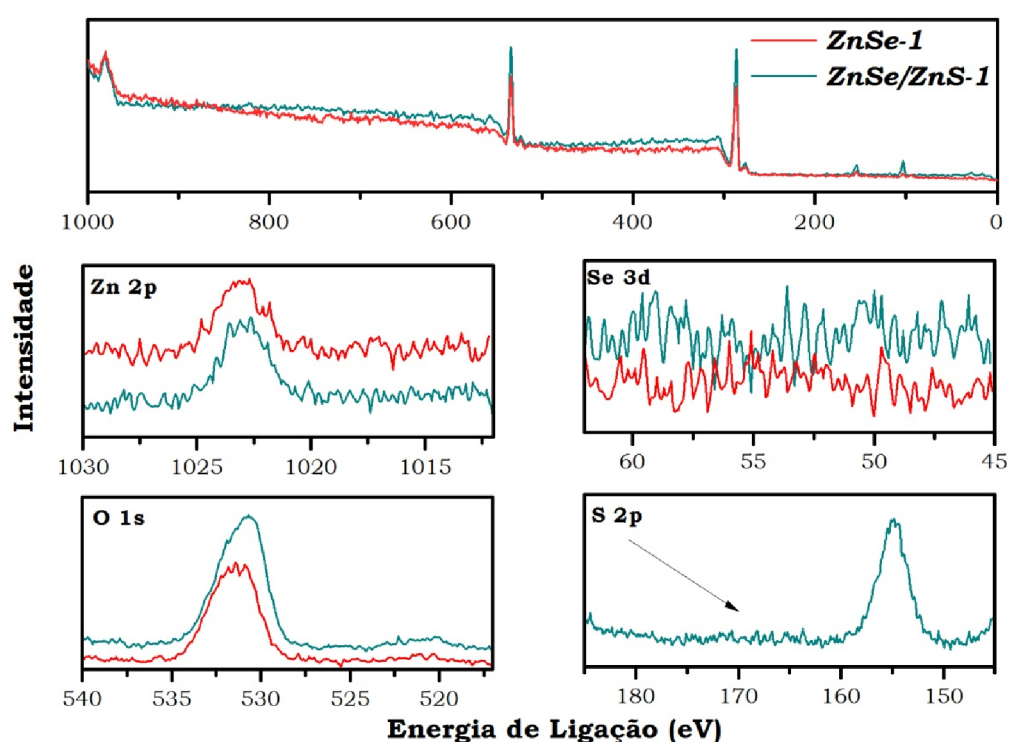


Figura 5.22 – Espectros de XPS das nanoestruturas *ZnSe-1* e *ZnSe/ZnS-1*.

Após o revestimento do núcleo ZnSe com uma coroa de ZnS, naturalmente deveria de aparecer nos espectros de XPS das nanoestruturas *ZnSe/ZnS-1* e *ZnSe/ZnS-2* o pico relativo ao S 2p. Este pico aparece por volta dos 162 eV. Para o caso das nanoestruturas mais antigas este pico não aparece e no caso das nanoestruturas preparadas e logo de seguida analisadas, aparecem dois picos referentes ao enxofre. O primeiro, como já foi referido, é característico de um sulfureto (S^{2-}) e aparece a 162 eV. O segundo aparece por volta dos 167 eV e é característico dos sulfatos (SO_4^{2-}). Esta poderá ser uma indicação de que, desde cedo, as nanoestruturas, quer estejam revestidas quer não, começam a oxidar. Ao fim de um

determinado tempo, já não existe Se nem S (nanoestruturas *ZnSe/ZnS-1*). Apesar de não se poder considerar quantitativamente a concentração atômica do oxigénio (poderá ser originado do suporte de fita-cola de carbono, também existe um aumento significativo das NPs de *ZnSe-2* para as nanoestruturas de *ZnSe/ZnS-2*, indicando também o elevado grau de oxidação destas.

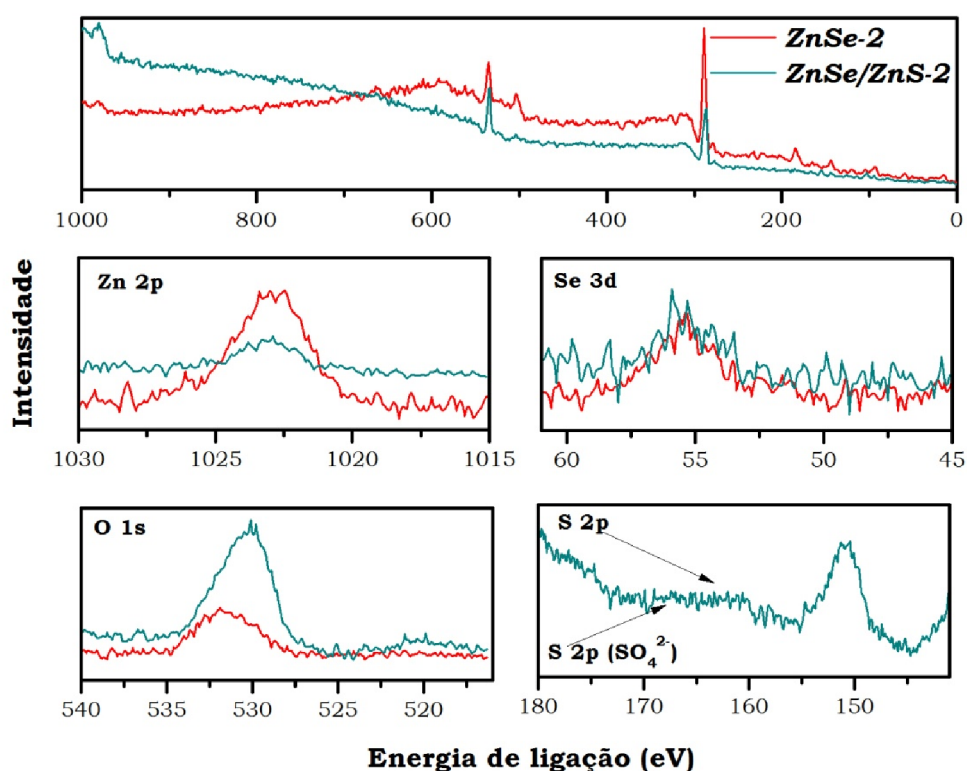


Figura 5.23 – Espectros de XPS das nanoestruturas *ZnSe-2* e *ZnSe/ZnS-2*.

As concentrações atômicas calculadas pelas áreas dos picos de XPS encontram-se resumidas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Concentrações atômicas de cada elemento nas nanoestruturas de ZnSe e ZnSe/ZnS.

	Concentração Atômica (%)					
	Zn 2s	Se 3d	O 1s		S 2p	
			O ²⁻	OH ⁻	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
<i>ZnSe-1</i>	45.05	0.54	54.41	-	-	-
<i>ZnSe/ZnS-1</i>	36.99	-	42.29	20.72	-	-
<i>ZnSe-2</i>	86.22	0.79	9.95	3.05	-	-
<i>ZnSe/ZnS-2</i>	53.03	1.17	32.06	9.16	2.73	1.86

Com os resultados de XPS foi possível verificar que, com o tempo, tanto as nanoestruturas ZnSe/ZnS como as NPs de ZnSe degradam quando expostas ao ar. Este resultado não seria o esperado uma vez que resultados obtidos pelo nosso grupo de investigação, demonstram, para o CdSe, que o revestimento destas NPs com ZnS, protege a sua superfície, evitando a oxidação.⁴³ Outra característica importante dos sistemas do tipo núcleo/corona é a intensificação da fotoluminescência do núcleo.^{43, 50, 51} No entanto, no caso das amostras aqui preparadas também não ocorreu esse fenómeno, uma vez que provavelmente aquando da análise por fotoluminescência das amostras, estas já se encontravam parcialmente degradadas. No entanto, apesar do insucesso na preparação de nanoestruturas exclusivamente à base de produtos naturais que mantenham as suas propriedades iniciais, este método não é inviável. É importante realçar que não existe na literatura um método de síntese de NPs que utilize exclusivamente produtos naturais como solventes. Mesmo na publicação onde Sapra *et al.* descrevem a síntese de NPs de CdSe utilizando azeite como solvente, estes adicionaram sempre uma pequena quantidade de oleilamina.¹³ Apesar de não se compreender totalmente o mecanismo de reacção, a adição de uma amina torna-se importante para estabilizar as nanopartículas. No caso de Reis *et al.*¹⁹ e Chen *et al.*²⁸ estes utilizavam hexadecilamina em conjunto com ligandos de coordenação fraca de modo a estabilizar as NPs de ZnSe. Al-Salim *et al.* fizeram um estudo de DRX e RMN ¹H e ¹³C onde confirmaram que o oleato e estearato de cádmio decompõem acima dos 240°C em aminas primárias e secundárias. Os ligandos oleato (ou estearato) eram libertados e originam cádmio disponível para formar CdO e algum Cd metálico. A reacção dos grupos amina do solvente reage com o ácido gordo, formando a respectiva amida.⁴⁰ Provavelmente sem a formação desta amida os ácidos gordos presentes no vaso de reacção reagem continuamente com a superfície das NPs, oxidando-as e acabando por degradar as NPs de calcogenetos metálicos.

5.4 Conclusão

Este capítulo teve como objectivo principal a síntese de nanoestruturas de ZnSe utilizando óleos vegetais como solvente da reacção. Para efeitos de comparação foram primeiro sintetizadas e caracterizadas NPs de ZnSe utilizando solventes sintéticos do tipo TOPO. No entanto, tal como nas NPs de ZnSe sintetizadas com óleos vegetais, estas NPs, ao fim de um certo tempo, oxidam. Diversos estudos indicavam que o crescimento de uma coroa

inorgânica à superfície das NPs de ZnSe poderia proteger a superfície desta.^{43, 52} Sendo assim, procedeu-se ao crescimento de uma coroa inorgânica de ZnS que pudesse servir de “escudo” à oxidação do núcleo nanocristalino de ZnSe. Apesar de se efectivamente conseguir formar heteroestruturas de ZnSe/ZnS utilizando óleos vegetais, não foi possível impedir a sua oxidação nas condições de síntese utilizadas.

Resumindo, o método descrito neste capítulo para a síntese de nanoestruturas de ZnSe utilizando como solvente óleos de origem vegetal é um método viável. No entanto, ainda serão necessários vários estudos de modo a tornar as nanoestruturas capazes de resistir à oxidação. Uma possibilidade é investigar a síntese descrita na presença de diferentes amins. Isto permitira confirmar se a hipótese de formação de uma amida é essencial à obtenção de nanoestruturas estáveis de ZnSe.

5.5 Referências

1. Gaul, D. A.; Rees, W. S., True blue inorganic optoelectronic devices. *Adv Mater* **2000**, 12, (13), 935.
2. Bonard, J. M.; Ganiere, J. D.; Vanzetti, L.; Paggel, J. J.; Sorba, L.; Franciosi, A., Combined transmission electron microscopy and cathodoluminescence studies of degradation in electron-beam-pumped $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se/ZnSe}$ blue-green lasers. *Jpn J Appl Phys* **1998**, 84, (3), 1263.
3. Alivisatos, A. P., Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* **1996**, 271, (5251), 933.
4. Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annu Rev Mater Sci* **2000**, 30, 545.
5. Peng, X., Green Chemical approaches toward high-quality semiconductor nanocrystals. *Chem-Eur J* **2002**, 8, (2), 334.
6. Michalet, X.; Pinaud, F. F.; Bentolila, L. A.; Tsay, J. M.; Doose, S.; Li, J. J.; Sundaresan, G.; Wu, A. M.; Gambhir, S. S.; Weiss, S., Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science* **2005**, 307, (5709), 538.
7. Derfus, A. M.; Chan, W. C. W.; Bhatia, S. N., Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. *Nano Lett* **2004**, 4, (1), 11.

8. Yu, W. W.; Peng, X. G., Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: Tunable reactivity of monomers. *Angew Chem, Int Ed* **2002**, 41, (13), 2368.
9. Steckel, J. S.; Zimmer, J. P.; Coe-Sullivan, S.; Stott, N. E.; Bulovic, V.; Bawendi, M. G., Blue luminescence from (CdS)ZnS core-shell nanocrystals. *Angew Chem, Int Ed* **2004**, 43, (16), 2154.
10. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals. *J Phys Chem B* **1998**, 102, (19), 3655.
11. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J Am Chem Soc* **1993**, 115, (19), 8706.
12. Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., Semiconductor crystallites - A class of large molecules. *Accounts Chem Res* **1990**, 23, (6), 183.
13. Sapra, S.; Rogach, A. L.; Feldmann, J., Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil. *J Mater Chem* **2006**, 16, (33), 3391.
14. Leitner, W., Green chemistry - Frontiers in benign chemical syntheses and processes. *Science* **1999**, 284, (5421), 1780.
15. Trost, B. M., Atom economy - A challenge for organic synthesis - homogeneous catalysis leads the way. *Angew Chem, Int Ed* **1995**, 34, (3), 259.
16. Atom economy. http://en.wikipedia.org/wiki/Atom_economy (21 de Fevereiro de 2008).
17. Norris, D. J.; Yao, N.; Charnock, F. T.; Kennedy, T. A., High-quality manganese-doped ZnSe nanocrystals. *Nano Lett* **2001**, 1, (1), 3.
18. Cumberland, S. L.; Hanif, K. M.; Javier, A.; Khitrov, G. A.; Strouse, G. F.; Woessner, S. M.; Yun, C. S., Inorganic clusters as single-source precursors for preparation of CdSe, ZnSe, and CdSe/ZnS nanomaterials. *Chem Mater* **2002**, 14, (4), 1576.
19. Reiss, P.; Quemard, G.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Chandezon, F.; Pron, A., Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity. *Mater Chem Phys* **2004**, 84, (1), 10.
20. Shavel, A.; Gaponik, N.; Eychmuller, A., Efficient UV-blue photoluminescing thiol-stabilized water-soluble alloyed ZnSe(S) nanocrystals. *J Phys Chem B* **2004**, 108, (19), 5905.
21. Nanda, J.; Sapra, S.; Sarma, D. D.; Chandrasekharan, N.; Hodes, G., Size-selected zinc sulfide nanocrystallites: Synthesis, structure, and optical studies. *Chem Mater* **2000**, 12, (4), 1018.

22. Vogel, W.; Borse, P. H.; Deshmukh, N.; Kulkarni, S. K., Structure and stability of monodisperse 1.4 nm ZnS particles stabilized by mercaptoethanol. *Langmuir* **2000**, 16, (4), 2032.
23. Malik, M. A.; Revaprasadu, N.; O'Brien, P., Air-stable single-source precursors for the synthesis of chalcogenide semiconductor nanoparticles. *Chem Mater* **2001**, 13, (3), 913.
24. Peng, Z. A.; Peng, X. G., Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *J Am Chem Soc* **2001**, 123, (1), 183.
25. Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P., Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: "Focusing" of size distributions. *J Am Chem Soc* **1998**, 120, (21), 5343.
26. Ludolph, B.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N., Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide. *Chem Commun* **1998**, (17), 1849.
27. Revaprasadu, N.; Malik, M. A.; O'Brien, P.; Zulu, M. M.; Wakefield, G., Single-source molecular precursors for the deposition of zinc selenide quantum dots. *J Mater Chem* **1998**, 8, (8), 1885.
28. Chen, H. S.; Lo, B.; Hwang, J. Y.; Chang, G. Y.; Chen, C. M.; Tasi, S. J.; Wang, S. J. J., Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS quantum dots synthesized from ZnO. *J Phys Chem B* **2004**, 108, (50), 19566.
29. Xu, L.; Wang, L.; Huang, X. F.; Zhu, J. M.; Chen, H. M.; Chen, K. J., Surface passivation and enhanced quantum-size effect and photo stability of coated CdSe/CdS nanocrystals. *Phys E* **2000**, 8, (2), 129.
30. Dabbousi, B. O.; RodriguezViejo, J.; Mikulec, F. V.; Heine, J. R.; Mattoussi, H.; Ober, R.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G., (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J Phys Chem B* **1997**, 101, (46), 9463.
31. Deng, Z. T.; Cao, L.; Tang, F. Q.; Zou, B. S., A new route to zinc-blende CdSe nanocrystals: Mechanism and synthesis. *J Phys Chem B* **2005**, 109, (35), 16671.
32. Jasieniak, J.; Bullen, C.; van Embden, J.; Mulvaney, P., Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals. *J Phys Chem B* **2005**, 109, (44), 20665.
33. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M., Transesterification of vegetable oils: a review. *J Braz Chem Soc* **1998**, 9, (3), 199.
34. Nye, M. J.; Williamson, T. W.; Deshpande, S.; Schrader, J. H.; Snively, W. H.; Yurkewich, T. P.; French, C. L., Conversion of used frying oil to diesel fuel by trans-esterification - Preliminary tests. *J Am Oil Chem Soc* **1983**, 60, (8), 1598.

35. http://www.iseo.org/table_vii.htm. (30 de Maio de 2008).
36. Depalo, N.; Comparelli, R.; Striccoli, M.; Curri, M. L.; Catucci, L.; Agostiano, A., Water phase transfer of oleic capped semiconductor nanocrystals mediated by alpha-cyclodextrins. *Nanotechnology II* **2005**, 5838, 245.
37. Pan, B. F.; He, R.; Gao, F.; Cui, D. X.; Zhang, Y. F., Study on growth kinetics of CdSe nanocrystals in oleic acid/dodecylamine. *J Cryst Growth* **2006**, 286, (2), 318.
38. Wang, C. L.; Zhang, H.; Zhang, J. H.; Li, M. J.; Han, K.; Yang, B., The influence of oxygen on the fluorescence enhancement of fatty-acid-capped CdS nanocrystals. *J Colloid Interface Sci* **2006**, 294, (1), 104.
39. Jun, Y. W.; Koo, J. E.; Cheon, J., One-step synthesis of size tuned zinc selenide quantum dots via a temperature controlled molecular precursor approach. *Chem Commun* **2000**, (14), 1243.
40. Al-Salim, N.; Young, A. G.; Tilley, R. D.; McQuillan, A. J.; Xia, J., Synthesis of CdSeS nanocrystals in coordinating and noncoordinating solvents: Solvent's role in evolution of the optical and structural properties. *Chem Mater* **2007**, 19, (21), 5185.
41. Chen, Y. F.; Kim, M.; Lian, G.; Johnson, M. B.; Peng, X. G., Side reactions in controlling the quality, yield, and stability of high quality colloidal nanocrystals. *J Am Chem Soc* **2005**, 127, (38), 13331.
42. Vasiliev, R. B.; Dorofeev, S. G.; Dirin, D. N.; Belov, D. A.; Kuznetsov, T. A., Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid. *Mendeleev Commun* **2004**, (4), 169.
43. Neves, M., C.; Martins, M. A.; Soares-Santos, P. C. R.; Rauwel, P.; Ferreira, R. A. S.; Monteiro, T.; Carlos, L., D.; Trindade, T., Photoluminescent, transparent and flexible di-ureasil hybrids containing CdSe/ZnS quantum dots. *Nanotechnology* **2008**, 19, (15), 155601.
44. Liu, W., Low temperature synthesis of hexagonal phase ZnS nanocrystals by thermolysis of an air-stable single-source molecular precursor in air. *Mater Lett* **2006**, 60, (4), 551.
45. Malik, M. A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N., A simple route to the synthesis of core/shell nanoparticles of chalcogenides. *Chem Mater* **2002**, 14, (5), 2004.
46. Murcia, M. J.; Shaw, D. L.; Woodruff, H.; Naumann, C. A.; Young, B. A.; Long, E. C., Facile sonochemical synthesis of highly luminescent ZnS-shelled CdSe quantum dots. *Chem Mater* **2006**, 18, 2219.
47. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P., Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-Capped CdSe nanocrystals. *J Phys Chem* **1996**, 100, (2), 468.

48. Lomascolo, M.; Creti, A.; Leo, G.; Vasanelli, L.; Manna, L., Exciton relaxation processes in colloidal core/shell ZnSe/ZnS nanocrystals. *Appl Phys Lett* **2003**, 82, (3), 418.
49. Lad, A. D.; Kiran, P. P.; Kumar, G. R.; Mahamuni, S., Three-photon absorption in ZnSe and ZnSe/ZnS quantum dots. *Appl Phys Lett* **2007**, 90, (13).
50. Danek, M.; Jensen, K. F.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G., Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe. *Chem Mater* **1996**, 8, (1), 173.
51. Reiss, P.; Bleuse, J.; Pron, A., Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion. *Nano Lett* **2002**, 2, (7), 781.
52. Peng, X. G.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P., Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *J Am Chem Soc* **1997**, 119, (30), 7019.

Capítulo 6

Secção Experimental

6.1	Introdução	- 226 -
6.2	Reagentes	- 227 -
6.3	Procedimentos experimentais das sínteses químicas	- 230 -
6.3.1	Síntese dos precursores	- 230 -
6.3.1.1	Dialquilditiocarbamatos de zinco (II)	- 230 -
6.3.1.2	Di Dialquilditiocarbamatos de trisaminozinco (II)	- 230 -
6.3.1.3	Di Dialquildisselenocarbamato de trisaminozinco (II)	- 231 -
6.3.1.4	Dietilditiocarbamatos de lantanídeos (III)	- 231 -
6.3.1.5	Linoleato de zinco (II)	- 231 -
6.3.2	Síntese e modificação superficial das nanoestruturas	- 232 -
6.3.2.1	ZnO dopado	- 232 -
6.3.2.2	ZnS	- 232 -
6.3.2.3	EuS	- 233 -
	Pirólise a seco de [Eu(Et ₂ dtc) ₃ phen]	- 233 -
6.3.2.4	ErS	- 234 -
6.3.2.5	ZnSe	- 234 -
	ZnSe/ZnS	- 235 -
6.3.2.6	Síntese de nanocompósitos polímero/NPs	- 235 -
6.3.2.7	Transesterificação dos óleos vegetais	- 236 -
6.3.3	Técnicas e métodos de caracterização	- 237 -
	Instrumentação	- 237 -
	<i>Análise elementar</i>	- 237 -
	<i>Análise por Emissão de Plasma Induzido (ICP)</i>	- 237 -
	<i>Análises térmicas (TGA)</i>	- 237 -
	<i>Cromatografia em Permeação em Gel</i>	- 237 -
	<i>Cromatografia Gasosa</i>	- 238 -
	<i>Dispersão dinâmica de luz (DLS)</i>	- 238 -
	<i>Espectroscopia fotoelectrónica de raio X (XPS)</i>	- 238 -

<i>Espectroscopia de fotoluminescência</i>	- 238 -
<i>Espectroscopia de RMN</i>	- 238 -
<i>Espectroscopia de UV/vis</i>	- 239 -
<i>Espectroscopia vibracional (FTIR e Raman)</i>	- 239 -
<i>Difracção de raio X de pós (DRX)</i>	- 239 -
<i>Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)</i>	- 239 -
<i>Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)</i>	- 240 -
<i>Microscopia de Força Atómica (AFM)</i>	- 240 -
<i>Medidas Magnéticas</i>	- 240 -
6.4 Referências	- 241 -

6.1 Introdução

A investigação e desenvolvimento em Nanotecnologia estão direccionados para a compreensão e criação de materiais, dispositivos e sistemas que exploram estas novas propriedades. O uso destas propriedades tem sido cada vez maior em aplicações comerciais tais como: revestimentos, materiais leves e vestuário de auto-limpeza. No entanto, diferentes propriedades significam que os nanomateriais são diferentes das moléculas convencionais no que diz respeito à saúde humana e à segurança ambiental. Os testes tradicionais e os métodos de avaliação para determinar a segurança dos químicos tradicionais não são necessariamente aplicáveis aos nanomateriais. Deverá haver responsabilidade e um acesso coordenado de modo a garantir que os potenciais riscos estão a ser ponderados ao mesmo tempo que ocorre o desenvolvimento das Nanotecnologias. O *OECD's Chemicals Committee* (CC) estabeleceu o *Working Party on Manufactured Nanomaterials* de modo a avaliar os países membros no que diz respeito à segurança dos nanomateriais.¹

Enquanto com os nanomateriais e as Nanotecnologias são esperados muitos avanços na área da saúde, tal como diversos métodos de libertação controlada de medicamentos, novas terapias contra o cancro e métodos de detecção antecipada de doenças, estes materiais também poderão ter efeitos indesejáveis.² A principal preocupação associada à síntese de nanopartículas é desconhecerem-se ainda os efeitos de dimensão ao nível dos sistemas biológicos. Quando os materiais se encontram sob a forma de nanopartículas a sua reactividade química aumenta. Estas partículas reactivas poderão, por exemplo, entrar no

corpo através da pele, pulmões, sistema digestivo e poderá causar inflamação e danos nos pulmões, além de outros órgãos. Esta situação é particularmente importante quando os nanomateriais são manipulados sob a forma de pós soltos, pois as partículas podem ser inaladas em quantidade suficiente de modo a serem consideradas um risco para a saúde.²

Sendo assim, antes de iniciar qualquer reacção foram consultadas as folhas de segurança (MSDS) dos reagentes químicos envolvidos. Todas as reacções decorreram dentro de uma hotte bem ventilada, seguindo as normas de segurança estabelecidas pelo Departamento de Química da Universidade de Aveiro, sempre equipada com luvas, bata e óculos de protecção. Todos os restos químicos resultantes das reacções foram colocados em recipientes adequados e eliminados segundo os procedimentos em vigor no Departamento de Química. Não se utilizaram procedimentos que pudessem originar a libertação de pós livres em ambiente de laboratório.

6.2 Reagentes

Os produtos comerciais utilizados no decorrer deste trabalho foram adquiridos a várias empresas e foram utilizados como recebidos, com excepção do etanol e do metanol que foram mantidos secos com peneiros moleculares (4Å).

Solventes

Água	Destilada
Água ultra-pura desionizada num Sation 8000 e Sation 9000	
Acetato de etilo	Lab-Scan, 99.8 %
Clorofórmio	Lab-Scan, 99.5 %
Clorofórmio deuterado CDCl ₃ 0.03% TMS	Aldrich 99.8%
Diclorometano	Fluka, > 99.9 %
dimetilformamida (DMF)	Lab-Scan, 99.8 %
Dimetilsulfóxido (DMSO)	Carlos Elba, p.a.
Etanol	Riedel-deHaën, p.a.
n-Hexano	Fluka 95.0 %
Isopropanol	Lab-Scan, 99.7 %

Metanol	Fluka, > 99.5 %.
Propanona	Riedel-deHaën, p.a.
Tolueno	Panreac, p.a.

Reagentes

1,10-fenantrolina	Aldrich, 99 %
1,2-diaminopropano (dap)	Aldrich, 99 %
2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN)	Fluka 98 %
2,2'-bipiridil	Fluka, > 99 %
Acetato de cobalto (II) tetrahidratado	Fluka, 99.0 %
Acetato de cobre (II) tetrahidratado	Fluka, 99.0 %
Acetato de érbio (III) hidratado	Aldrich, 99,9 %
Acetato de európio (III) hidratado	Aldrich, 99,9 %
Acetato de manganês (II) tetrahidratado	Riedel-deHaën, p.a.
Acetato de níquel (II) tetrahidratado	Fluka, 99.0%
Acetato de samário (III) hidratado	Aldrich, 99,9 %
Acetato de térbio (III) hidratado	Aldrich, 99,9 %
Acetato de túlio (III) hidratado	Aldrich, 99,9 %
Acetato de zinco (II) dihidratado	Panreac, p.a.
Ácido esteárico	Aldrich, 99.5 %
Ácido láurico	Aldrich, 99.5 %
Ácido linoleico	Fluka, 99.0 %
Ácido oleico	Aldrich, 99.0 %
Ácido palmítico	Aldrich, 99.0 %
Azeite virgem extra	Herdade da Bemposta
Cloreto de cério hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de disprósio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de érbio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de európio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de gadolínio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de itérbio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de lantânio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de neodímio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %

Cloreto de samário hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Cloreto de Sódio	Aldrich
Cloreto de térbio hexahidratado	Aldrich, 99,9 %
Dibutilamina	Aldrich, 98 %
Dietilditiocarbamato de sódio tri-hidratado (NaEt ₂ dtc)	Aldrich, p.a.
Dietilenotriamina (deta)	Aldrich, 99 %
Dihexilamina	Aldrich, 97,0 %
Dissulfureto de carbono	Panreac, p.a.
Dodecilsulfato de sódio (SDS)	Aldrich, 96 %
Estearato de zinco (ZnSt ₂)	Aldrich, p.a.
Estireno	Aldrich, 99 %
Etilenodiamina (en)	Aldrich, 99 %
Hexadecano (HD)	Aldrich, 99 %
Hydrogenocarbonato de sódio	Pronalab, 99.5 %
Hidróxido de sódio	
Hidróxido de tetrametilamônia pentahidratado	Aldrich, 97 %
<i>n</i> -Butilmetilamina	Aldrich, 96 %
<i>n</i> -Hexilmetilamina	Aldrich, 96 %
Nitrato de zinco (II) hexahidratado	Panreac, 98 %
Octadecilamina (OCDA)	Aldrich, 90 %
Octilamina (OA)	Aldrich, 99.0 %
Oleilamina (OL)	Fluka, > 70 %
Óleo de amendoim	Fula
Óleo de girassol	Auchan
Óleo de milho	Fula
Óleo de soja	Olisoja
Óxido de trioctilfosfina (TOPO)	Fluka, > 97%
persulfato de potássio (KPS)	Panreac 98 %
Selênio	Aldrich, 100 mesh, 99.5%
Solução de amoníaco	Riedel-deHaën, 25 %
<i>n</i> -acrilato de butilo (<i>n</i> -Bu)	Aldrich, 98 %
Trietilenotetramina (teta)	Fluka, > 97 %
Trioctilamina (TOA)	Aldrich, 98.0 %
Trioctilfosfina (TOP)	Aldrich, > 90%

6.3 Procedimentos experimentais das sínteses químicas

6.3.1 Síntese dos precursores

6.3.1.1 Dialquilditiocarbamatos de zinco (II)

O complexo $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ foi preparado seguindo uma adaptação ao procedimento descrito na literatura para o composto $[\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$.³ Neste caso fez-se reagir quantidades estequiométricas dos compostos $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A uma solução aquosa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 M, foi adicionada uma solução aquosa de $\text{Na}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,2 M. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e deixado a secar no exsiccador.

Os complexos, $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNRR}')_2]$, foram preparados seguindo o procedimento descrito na bibliografia.^{4, 5} Os complexos $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMeHex})_2]$, $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNMeBu})_2]$, $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$, e $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{CN}i\text{Bu})_2]$, foram preparados pela inserção de CS_2 na respectiva amina secundária, na presença de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. A uma suspensão de 6 mmol de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em metanol (20 mL), foram adicionadas 12 mmol da amina secundária (n-butilmetilamina, n-hexilmetilamina, dibutilamina e dihexilamina) e 12 mmol de CS_2 . A mistura reaccional foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, durante aproximadamente 8 horas. O sólido branco obtido foi isolado por filtração e lavado com etanol, recristalizado com uma mistura (3:1) clóroformio:metanol e depois guardado num exsiccador.

6.3.1.2 ~~Di~~Dialquilditiocarbamatos de trisaminozinco (II)

Os complexos de ~~di~~dialquilditiocarbamato de trisaminozinco(II) foram sintetizados todos do mesmo modo, apenas substituindo a respectiva amina e o dialquilditiocarbamato de zinco em questão. Por exemplo, para a síntese do $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$, o dietilditiocarbamato de zinco $\text{Zn}(\text{Et}_2\text{dtc})_2$ (4mmol) dispersou-se em 20 mL de etanol, adicionou-se um excesso de uma solução 70% amina-água (5mL), aquecendo moderadamente para ajudar na dissolução completa. Quando a mistura arrefeceu até à temperatura ambiente, precipitaram cristais brancos e finos. O precipitado foi filtrado e lavado com etanol. O pó foi seco e guardado no exsiccador.

6.3.1.3 ~~Bis~~ Dialquildisselenocarbamato de trisaminozinco (II)

Os complexos de bis-dialquildisselenocarbamato de trisaminozinco(II) foram sintetizados de modo análogo ao anterior. No entanto, imediatamente após a adição da solução de amina, houve uma alteração de cor bege para amarelo forte. Com esta alteração de cor levou-se a mistura reaccional ao evaporador rotativo de modo a concentrar a mistura. Com esta concentração da mistura, houve a formação de um sólido precipitado que foi filtrado e lavado com etanol frio. O precipitado foi seco e guardado sob N₂ no frigorífico.

6.3.1.4 Dietilditiocarbamatos de lantanídeos (III)

Os ditiocarbamatos de lantanídeos foram sintetizados com base na literatura.⁶⁻⁸ Para a síntese dos complexos do tipo [Ln(Et₂dtc)₃(amina)] foram utilizados os lantanídeos Ln= Sm, Eu, Gd, Tb, Er; e as aminas utilizadas foram a 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridil. O grupo etilo da cadeia do ditiocarbamato foi mantido em todos os complexos sintetizados. A síntese destes precursores envolveu duas reacções consecutivas. A 20 mL de uma solução aquosa do cloreto de lantanídeo (III) (0,1 M) foi adicionado 20 mL de uma solução aquosa, a quente, de 1,10-fenantrolina (ou 2,2'-bipiridil) (0,1 M). De seguida foi adicionado uma quantidade estequiométrica de 20 mL de uma solução aquosa de dietilditiocarbamato de sódio (0,3 M). De imediato houve a formação de um precipitado. A mistura reaccional foi mantida em agitação durante 1 hora. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água, seco ao ar e guardado num exsiccador.

6.3.1.5 Linoleato de zinco (II)

Para a síntese do linoleato de zinco (ZnLn₂) dispersou-se 1 mmol de Zn(OH)₂ em *n*-hexano e juntou-se 2 mmol de ácido linoleico. Esta mistura foi agitada até se formar um sólido ceroso e branco. Este sólido foi isolado por filtração e seco sob vácuo, no exsiccador.

6.3.2 Síntese e modificação superficial das nanoestruturas

6.3.2.1 ZnO dopado

Neste trabalho, os colóides de ZnO (puro e dopado) foram sintetizados através de um método adaptado ao descrito por Schwartz *et al.*⁹ As NPs de ZnO dopado com Ln foram sintetizados à temperatura ambiente através da adição gota-a-gota de uma solução de hidróxido de tetrametilamónio ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.552M (33.3mL) em etanol a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.101M (100mL) dissolvido em DMSO. A dopagem com lantanídeos ou metais de transição-d foi realizada pela adição de diversas quantidades de $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MT}((\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (2, 5, 10, 15 e 20%) à solução $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A concentração de iões zinco foi reduzida de modo a manter constante a concentração inicial total de iões metálicos. Os nanocristais foram precipitados e lavados com acetato de etilo.

A modificação superficial das NPs de ZnO (0.5g) com TOPO (10 g) foi efectuada pelo tratamento térmico com TOPO, sob N_2 , a 150°C durante 4h. Os nanocristais tratados com o TOPO foram isolados e lavados com metanol e dispersas em solventes orgânicos, tal como, *n*-hexano, tolueno e diversos monómeros.

A modificação da superfície das NPs de ZnO com TOPSe foi efectuada aquecendo uma mistura de NPs de ZnO dopadas com 10 mL de TOP até aos 280°C, sob N_2 . Quando se atingiu esta temperatura, 3 mL da solução de TOPSe é injectada na mistura reaccional anterior. Foram retiradas alíquotas aos 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240, 480 minutos. A estas alíquotas foi adicionado metanol. O sólido resultante foi disperso em tolueno.

6.3.2.2 ZnS

A síntese de ZnS foi executada utilizando dois métodos diferentes:

- A síntese das nanopartículas/nanoplaquetas de ZnS foram efectuadas recorrendo a uma adaptação do método dos precursores unimoleculares em TOPO/TOP de acordo com o descrito na literatura.^{3, 10} Neste caso, 0.1 mmol do precursor unimolecular foi disperso em 2 mL de TOP, esta solução foi mantida sob N_2 . Ao mesmo tempo foi aquecido, sob N_2 , 3 mL de oleilamina até à temperatura desejada. A solução de precursor foi injectada na oleilamina quando se atingiu esta temperatura. A reacção foi mantida em agitação e sob N_2 durante 3 horas. Deixou-se arrefecer e as

nanopartículas foram lavadas com uma mistura 3:1 de isopropanol:metanol e dispersas em *n*-hexano.

- Para a síntese de nanopartículas de ZnS usando óleos vegetais como solvente, 0.05 mmol de $[\text{Zn}(\text{en})_3](\text{Et}_2\text{dtc})_2$ é aquecido em 5 mL do óleo alimentar, sob N_2 . A reacção manteve-se por 1 hora, nos 300°C, sob N_2 . As NPs foram isoladas e lavadas com propanona e dispersas em *n*-hexano.

6.3.2.3 EuS

As NPs de EuS foram sintetizadas usando uma decomposição liotérmica de complexos de dietilditiocrabamatos de Eu(III) tal como descrito na literatura.^{8, 11-13} A síntese das NPs esféricas de EuS ocorreu quando se injectou uma mistura de oleilamina com o precursor de Eu(III) em oleilamina quente, sob N_2 . Numa síntese típica, 3 mL de OA foi aquecida até aos 315°C, sob N_2 . Ao mesmo tempo, foi preparada uma mistura com 0.25 mmol de precursor de Eu(III) em 2 mL de OA, que subsequentemente foi injectada na OA quente. A reacção manteve-se a 315°C durante 1 hora. O produto violeta escuro foi arrefecido e lavado com uma mistura 3:1 de isopropanol:metanol e dispersos em tolueno.

Para alterar a morfologia das partículas de esféricas para cúbicas, a solução de 5 mL de OA contendo o precursor de Eu(III) (0.25 mmol) foi aquecido rapidamente até atingir os 315°C. A partir dessa temperatura a reacção durou 1 hora. Os nanocubos foram isoladas e lavadas do mesmo modo que as nanoesferas.

Pirólise a seco de $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$

Para efeitos de comparação, recorreu-se à pirólise a seco do precursor $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$ do seguinte modo. O precursor $[\text{Eu}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$ foi aquecido até aos 400°C, sob N_2 , durante 4 horas num forno tubular. O sólido preto foi isolado e caracterizado por difracção de raios-X de pós.

6.3.2.4 ErS

Para a síntese das NPs de ErS, seguiu-se o método descrito na literatura para a síntese de nanocubos de EuS.¹¹ Basicamente, uma mistura contendo 0.25 mmol do precursor de Er(III), neste caso o $[\text{Er}(\text{Et}_2\text{dtc})_3\text{phen}]$, e 5 mL de OA foi rapidamente aquecida, sob N_2 , até à temperatura desejada (250 ou 315°C). A mistura reaccional foi arrefecida até à temperatura ambiente. O precipitado foi isolado e lavado com uma mistura de 3:1 de isopropanol:metanol.

6.3.2.5 ZnSe

A síntese de ZnSe foi executada de três modos diferentes:

- No capítulo 3 as NPs de ZnSe foram sintetizadas do mesmo modo que as NPs de ZnS. 0.1 mmol do precursor unimolecular de selénio e zinco foi disperso em 2 mL de TOP, que se encontra e se mantém sob N_2 . Ao mesmo tempo foi aquecido, sob N_2 , 3 mL de oleilamina até à temperatura desejada. A solução de precursor foi injectada na oleilamina quando esta atinge a temperatura desejada. A reacção foi mantida em agitação e sob N_2 durante 3 horas. Deixou-se arrefecer e as NPs foram lavadas com uma mistura 3:1 de isopropanol:metanol e dispersas em *n*-hexano.
- O método de síntese utilizado para as NPs de ZnSe foi o de Reiss *et al*.¹⁴ Com algumas alterações. Numa síntese típica de NPs de ZnSe do capítulo 5, 0.05mmol de estearato de zinco (ZnSt_2) foi aquecido, até determinada temperatura, com 30 mmol de um solvente de alto ponto de ebulição. Os solventes de alto ponto de ebulição utilizados foram a oleilamina (OA), octadecilamina (OCDA), óxido de trioctilfosfina (TOPO), trioctilamina (TOA). Quando se atingiu a temperatura desejada, injectou-se 1.5mL seleneto de trioctilfosfina (TOPSe) 3.33M e manteve-se a temperatura durante um tempo predeterminado. Dependendo do solvente utilizado assim foi o solvente de lavagem: metanol para TOPO e uma mistura de 3:1 de isopropanol:metanol para as aminas.
- Para a síntese de nanopartículas de ZnSe em óleos alimentares, recorreu-se ao método proposto por Sapra *et al*.¹⁵ Numa síntese típica, 0.05 mmol de ZnSt_2 é aquecido em 5 mL do óleo alimentar, sob N_2 . Quando se atinge 300°C, injecta-se o 2 mL de óleo alimentar-Se (0.25 mmol) sintetizado previamente. A reacção manteve-se

por 1 hora, nos 300°C, sob N₂. As NPs foram isoladas e lavadas com propanona e dispersas em tolueno.

ZnSe/ZnS

A quantidade de precursor [Zn(en)₃](dte)₂ necessário para a formação de uma monocamada de ZnS sob o *núcleo* de ZnSe foi estimada tendo em conta o tamanho médio das NPs de ZnSe (estimado por espectroscopia de UV/vis e pela equação de Brus), ao volume total do nanocompósito considerando que se mantém esférico e aos parâmetros de rede dos semicondutores macrocristalinos ZnSe e ZnS.¹⁶ Assim, a obtenção de nanoestruturas de ZnSe/ZnS foi conseguida injectando 2 mL de uma dispersão do óleo alimentar em questão contendo [Zn(en)₃](Et₂dte)₂ (0.3 mmol) na mistura reaccional contendo NPs de ZnSe no óleo alimentar respectivo. A reacção ocorreu a 100°C, sob N₂ e durante 30 minutos. As nanoestruturas de ZnSe/ZnS foram lavadas com propanona e dispersas em tolueno.

- **TOPSe**

Recorreu-se ao método descrito por Murray *et al* para a síntese do TOPSe.¹⁷ Para a síntese de 3.33M de TOPSe, agitou-se 33.3 mmol de Se metálico em 10 mL de TOP, sob N₂, até à dissolução do Se e o aparecimento de uma tonalidade amarelada da solução.

- **Mistura de óleo vegetal e Se**

Para a síntese das misturas de óleo vegetal e Se, utilizou-se o método já descrito por Sapra *et al*.¹⁵ para a síntese de azeite-Se. Neste caso, aqueceu-se sob agitação magnética, 0.25 mmol de Se metálico em 5 mL do óleo alimentar pretendido, a 200°C, sob N₂, até à dissolução do Se.

6.3.2.6 Síntese de nanocompósitos polímero/NPs

Para um ensaio de 25 mL e para a solução orgânica, após remoção do excesso de solvente nas NPs estas foram previamente dispersas em 32 mmol monómero (3.6 mL de estireno ou 4.7 mL de *t*-acrilato de butilo) foi misturado com 97µL do hidrófobo hexadecano

(0.33 mmol). No caso da utilização de AIBN como iniciador este foi também adicionado ao monómero (67.8 μ mol). Separadamente, preparou-se uma solução aquosa do surfactante dissolvendo o SDS (0.2 mmol para a miniemulsão e 2 mmol para a microemulsão) em água ultra-pura (17.69 g). O sal Na_2HCO_3 foi também adicionado a esta solução (0.981 mmol) para manter constante a força iónica. A fase orgânica foi adicionada à fase aquosa e deixada sob agitação magnética vigorosa cerca de 30 min. Após este período foi colocada uma sonda de ultra-sons na mistura durante 7 min. De seguida, foi efectuada a transferência da emulsão para um reactor, equipado com um banho termostático, um condensador e uma entrada de N_2 . O conteúdo do reactor foi mantido sob agitação mecânica a 500 rpm, sob N_2 , durante 20 minutos, após o qual se aumentou a temperatura do sistema até atingir os $70 \pm 1^\circ\text{C}$, e considerou-se neste momento o início da reacção. No caso da utilização de KPS como iniciador, preparou-se uma solução aquosa (67.8 μ mol de KPS em ~ 1 mL de água) que foi mantido sob um fluxo de N_2 durante 10 min, a qual foi colocada através de uma seringa no reactor estando este à temperatura de $70 \pm 1^\circ\text{C}$, e determinando o início da polimerização. A polimerização decorreu num reactor de vidro específico elaborado na Oficina de vidro do Departamento de Química da Universidade de Aveiro. As polimerizações decorreram ao longo de 4 horas sob agitação mecânica a 500 rpm.

Para a microemulsão diferenciada, utilizaram-se as mesmas quantidades, variando apenas o modo de preparação. Neste caso a solução aquosa é transferida para o reactor e aquecida até atingir os $70 \pm 1^\circ\text{C}$. A solução orgânica com as NPs é introduzida num funil de adição e quando a solução aquosa atingir a temperatura desejada, a primeira é adicionada gota a gota. A polimerização decorre ao longo de 4 horas sob agitação mecânica a 500 rpm. A conversão do monómero foi seguida por gravimetria a partir destas amostras.

6.3.2.7 Transesterificação dos óleos vegetais

Para efectuar a transesterificação dos óleos vegetais, 100 mL de óleo foram transferidos para um balão de reacção de 250 ml com duas tubuladuras. O balão foi colocado sobre uma placa eléctrica com agitação magnética, sendo equipado com um termómetro, um agitador magnético e um condensador de refluxo. O óleo foi aquecido até aos 50°C , enquanto num copo de precipitação o catalisador (NaOH) foi dissolvido em metanol. Após dissolução total do catalisador, a mistura catalisador/álcool foi adicionada ao balão, sendo a reacção efectuada durante uma hora, a uma temperatura de 50°C .

No final da reacção, a mistura foi transferida para uma ampola de decantação, onde foi permitida a separação de fases, que ocorre enquanto a temperatura baixa desde a temperatura de reacção até à temperatura ambiente. Ao fim de cerca de 30 minutos foi possível observarem-se duas fases bem distintas: uma fase rica em metilésteres de ácidos gordos, menos densa e mais clara, e uma fase rica em glicerina, mais densa e mais escura. No fim da decantação, a glicerina e a fase rica em metilésteres é recolhida em copos diferentes. A fase rica em metilésteres é posteriormente utilizada na caracterização dos diversos óleos alimentares.

6.3.3 Técnicas e métodos de caracterização

Instrumentação

Análise elementar

A análise elementar de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre foi efectuada num Elemental Analyser Leco CHNS-932, nos laboratórios da Universidade de Aveiro.

Análise por Emissão de Plasma Induzido (ICP)

As medidas de ICP foram efectuadas num instrumento Jobin Yvon no Laboratório Central de Análises na Universidade de Aveiro. Utilizando soluções padrão de acordo com o metal em análise e as metodologias adaptadas pelo laboratório.

Análises térmicas (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas num aparelho Shimadzu – TGA 50 Thermogravimetric Analyzer. Durante os tempos de análise e arrefecimento o equipamento foi mantido sob corrente de N₂. O grau de aquecimento utilizado foi de 5°C/minuto.

Cromatografia em Permeação em Gel

As análises por GPC foram efectuadas usando THF a 35°C como fase móvel, uma velocidade de eluição de 1 mL/min (Waters 510), três colunas Styragel (Polymer Standard Service) com tamanhos de poro 10⁵, 10³ e 10² e um detector de índice de refração (Waters 2410). Os pesos moleculares médios e o PDI foram determinados usando o software PSS e uma calibração com padrões de poli(estireno) na gama de 1-2000k, com PDI < 1.07. Para efectuar

a análise de GPC dos nanocompósitos, foi necessário remover as cadeias poliméricas da superfície dos QDs, para evitar contaminações do equipamento e analisar os polímeros individualmente. Para tal isolou-se o nanocompósito do polímero livre, lavando com água. Este polímero livre foi seco e 5 mg foram dissolvidas em 0.5 mL de DMF. Esta solução foi, de seguida, injectada no cromatógrafo.

Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa foi efectuada no cromatógrafo de gás Varian 3800, equipados com detectores de ionização de chama (FID). O gás de arraste foi o hélio. A coluna capilar utilizada foi a DB1-ht com 15m de comprimento, 0.32mm de diâmetro interno e 0.1µm de espessura de filme. Foi utilizada uma injeção *on-column* de 0.1 µL de amostra.

Dispersão dinâmica de luz (DLS)

As medidas de DLS foram efectuadas num Zeta Sizer Nano Series da Malvern Instruments. Para a preparação das amostras foram elaboradas soluções muito diluídas e bem dispersas num solvente apropriado.

Espectroscopia fotoelectrónica de raio X (XPS)

Os espectros de XPS das nanoestruturas analisados foram registados, no Centro de Materiais de Universidade do Porto, (CEMUP) pelo Prof. Carlos Sá. Foi usado um equipamento LAS ESCALAB 200A usando a linha Al K como fonte de raio X. As amostras foram analisadas sob a forma de pó sobre uma fita de carbono.

Espectroscopia de fotoluminescência

Para a análise de fotoluminescência utilizou-se um Sistema dispersivo SPEX 1704 com uma distância focal de 1m e rede de difracção 1220 linhas/mm. A luminescência foi detectada com um fotomultiplicador Hamamatsu S20 arrefecido. O sinal do fotomultiplicador é transmitido através de uma interface. Todos os espectros obtidos foram corrigidos à resposta (dependente do comprimento de onda) do sistema óptico e à distribuição espectral da intensidade da lâmpada. O sinal foi analisado através de um DM1B. As amostras foram analisadas sob a forma de pó sobre uma fita de carbono.

Espectroscopia de RMN

Os espectros de RMN de ^1H foram registados num espectrómetro Bruker Advance 300. As amostras para RMN foram preparadas adicionando, num tubo de RMN, uma pequena

quantidade da amostra (cerca de 5 mg) a 3 mL de um solvente deuterado apropriado (normalmente clorofórmio deuterado CDCl_3), utilizando como referência TMS.

Espectroscopia de UV/vis

Os espectros de absorção de UV/vis, das amostras líquidas ou sólidas (reflectância difusa) foram registados usando um espectrofotómetro Jasco V-560 UV/VIS (190-900 nm), usando cuvetes de quartzo e o respectivo solvente como referência. Os espectros de reflectância difusa foram recolhidos usando o mesmo equipamento e MgO como referência, com uma esfera de integração como acessório.

Espectroscopia vibracional (FTIR e Raman)

Os espectros de infravermelho foram registados num espectrofotómetro Matson 700 FTIR usando pastilhas de KBr , na gama de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} , usando uma resolução de 1 cm^{-1} e 32 acumulações. As pastilhas foram elaboradas juntando cerca de 10 mg de amostra a 600 mg de KBr . Estas foram moídas juntas e depois prensadas durante 5 minutos a 10 toneladas. Os espectros de Raman foram registados usando um espectrofotómetro FT-Raman Bruker RFS 100S (laser Nd:YAG, excitação 1064 nm) numa gama de varrimento de 50 a 3600 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 150 varrimentos. Para a espectroscopia de Raman, as amostras foram utilizadas conforme sintetizadas.

Difracção de raio X de pós (DRX)

As difracções de raio X de pós foram realizadas usando um difractómetro Philips X'Pert operando com radiação Cu-K ($\lambda = 1.54178\text{Å}$) a 40kV/50mA. As amostras sólidas foram depositadas num substrato de Si antes de analisadas.

Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

A microscopia electrónica de transmissão (TEM) e a análise por EDS, das nanopartículas, foram realizadas num microscópio Hitachi H-9000 operando a 300 kV ou num microscópio JEOL 200CX operando a 300 keV. As imagens, nesta tese, foram todas tiradas em campo claro (*bright field*) excepto quando especificado na legenda que é campo escuro (*dark field*). Para a preparação das amostras seguiu-se de forma geral o seguinte procedimento: preparou-se uma dispersão bastante diluída, dispersando uma pequena quantidade de sólido num solvente apropriado. Uma gota desta dispersão foi colocada numa grelha de cobre recoberta com um filme de carbono amorfo, deixando o solvente evaporar antes da análise.

Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) e a análise por EDS, dos sólidos, foram realizadas usando um microscópio Analytical UHR Schottky Emission Scanning Electron Microscope SU-70 com uma resolução de 1.0 nm operando a 15kV ou 1.6 nm operando a 1kV. As imagens são formadas no modo electrões secundários (*secondary image mode*) característicos da amostra. Neste caso, a preparação das amostras consistiu em colar com fita-cola de carbono uma grelha de TEM previamente preparada para microscopia.

Microscopia de Força Atómica (AFM)

Para adquirir as imagens de topografia, foi utilizado um MultiMode Scanning Probe Microscopy, com um controlador NanoScopeIIIa, no modo de *tapping*[®]. Para preparar as amostras para AFM, foram preparadas soluções diluídas das amostras num solvente apropriado. De seguida, estas soluções foram depositadas numa placa de silício.

Medidas Magnéticas

As medidas foram efectuadas num magnetómetro SQUID (modelo MPMS2) e num magnetómetro de extracção (modelo PPMS); ambos na ICMA na Universidade de Saragoça. A susceptibilidade magnética ac foi medida com um aumento de temperatura (até aos 30K) e frequências seleccionadas na gama 1-1488 Hz, após um arrefecimento inicial da temperatura ambiente até aos 2 K, na ausência de campo (procedimentos ZFC). A susceptibilidade magnetic dc foi medida com um aumento de temperatura (até aos 100 K) após um arrefecimento inicial da temperatura ambiente até aos 2 K com um campo (50 Oe - procedimentos FC) A magnetização foi medida em função do campo magnético (de -50 kOe até aos +50 kOe), a diversas temperaturas entre os 2 e 30 K.

6.4 Referências

1. Safety of manufactured materials: About "OECD Environment Directorate. www.oecd.org/departmet/0,3355,en_2469_37015404_1_1_1_1_1,00.html (24 de Março de 2008).
2. Small sizes that matter: Opportunities and risks of nanotechnologies. www.oecd.org/dataoecd/37/19/37770473.pdf (24 de Março de 2008).
3. Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. M., Synthesis of CdS and CdSe nanocrystallites using a novel single-molecule precursors approach. *Chem Mater***1997**, 9, (2), 523.
4. Trindade, T. The synthesis of metal chalcogenide nanocrystallites using single molecular precursors. Tese de Doutorado, Universidade de Londres, Londres, 1996.
5. Motevalli, M.; O'Brien, P.; Walsh, J. R.; Watson, I. M., Synthesis, characterization and x-ray crystal structures of asymmetric bis(dialkyldithiocarbamates) of zinc: Potential precursors for ZnS deposition. *Polyhedron***1996**, 15, 2801.
6. Ivanov, R. A.; Korsakov, I. E.; Kuzmina, N. P.; Kaul, A. R., Mixed-ligand complexes of lanthanide dialkyldithiocarbamates with 1,10-phenanthroline as precursors of lanthanide sulfides. *Mendeleev Commun***2000**, (3), 98.
7. Ivanov, R. A.; Korsakov, I. E.; Formanovskii, A. A.; Paramonov, S. E.; Kuz'mina, N. P.; Kaul, A. R., Heteroligand lanthanide dialkyldithiocarbamate complexes with 1,10-phenanthroline: A new approach to synthesis and application for the preparation of sulfides. *Russ J Coord Chem***2002**, 28, (9), 670.
8. Regulacio, M. D.; Tomson, N.; Stoll, S. L., Dithiocarbamate precursors for rare-earth sulfides. *Chem Mater***2005**, 17, (12), 3114.
9. Schwartz, D. A.; Norberg, N. S.; Nguyen, Q. P.; Parker, J. M.; Gamelin, D. R., Magnetic quantum dots: Synthesis, spectroscopy, and magnetism of Co²⁺- and Ni²⁺-doped ZnO nanocrystals. *J Am Chem Soc***2003**, 125, (43), 13205.
10. Crouch, D. J.; O'Brien, P.; Malik, M. A.; Skabara, P. J.; Wright, S. P., A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor. *Chem Commun***2003**, 12, 1454.
11. Mirkovic, T.; Hines, M. A.; Nair, P. S.; Scholes, G. D., Single-source precursor route for the synthesis of EuS nanocrystals. *Chem Mater***2005**, 17, (13), 3451.
12. Zhao, F.; Sun, H. L.; Gao, S.; Su, G., Magnetic properties of EuS nanoparticles synthesized by thermal decomposition of molecular precursors. *J Mater Chem***2005**, 15, (39), 4209.

13. Zhao, F.; Sun, H. L.; Su, G.; Gao, S., Synthesis and size-dependent magnetic properties of monodisperse EuS nanocrystals. *Small***2006**, 2, (2), 244.
14. Reiss, P.; Quemard, G.; Carayon, S.; Bleuse, J.; Chandezon, F.; Pron, A., Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity. *Mater Chem Phys***2004**, 84, (1), 10.
15. Sapra, S.; Rogach, A. L.; Feldmann, J., Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil. *J Mater Chem***2006**, 16, (33), 3391.
16. Ziegler, J.; Merkulov, A.; M., G.; Resch-Genger, U.; Nann, T., High-quality ZnS shells for CdSe nanoparticles: Rapid microwave synthesis. *Langmuir***2007**, 23, (14), 7751.
17. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G., Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J Am Chem Soc* **1993**, 115, (19), 8706.

Anexos

Anexos

I.1 Determinação do tamanho de partícula pela Equação de Brus

Utilizando o modelo da partícula na caixa, Brus deduziu a Equação I.1 que relaciona a energia da primeira transição electrónica do excitão com as dimensões do nanocristal.¹²

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad \text{Equação I.1}$$

onde ΔE é o desvio relativamente ao valor do E_g do material macrocristalino; $\hbar = h/2\pi$, R é o raio do nanocristal, m_e^* e m_h^* são as massas efectivas do electrão e da lacuna, respectivamente, e representa a carga elementar e ϵ é a permitividade relativa ($\epsilon = \epsilon^* \epsilon_0$).

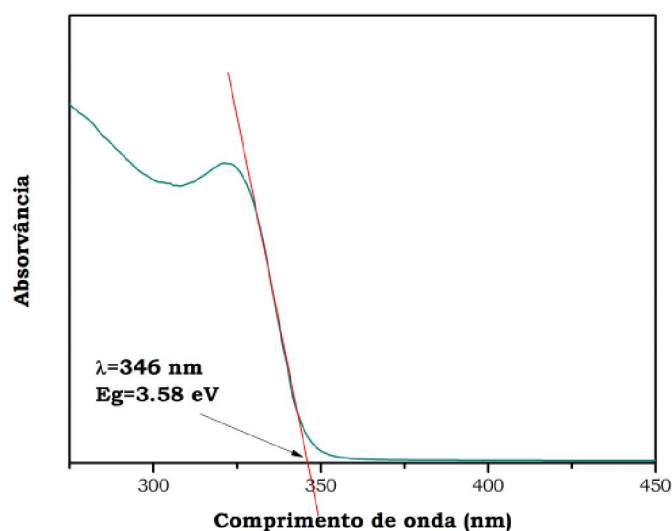
As constantes utilizadas para os diversos materiais sintetizados encontram-se na Tabela I.1.

Tabela I.1 – Propriedades de alguns semicondutores II-VI.

	Rede Cristalina	E_g macrocristalino (eV)	m_e^*	m_h^*	ϵ
ZnO	Wurtzite	3.40	0.26	0.59	8.28
ZnS	Wurtzite	3.91	0.34	1.76	8.90
	Blenda de zinco	3.68			
ZnSe	Blenda de zinco	2.82	0.21	0.60	9.10

Para determinar o hiato óptico do material nanocristalino:

1. Considere-se o espectro óptico seguinte, referente a NPs de ZnO. Traça-se a tangente ao *onset* da curva de absorção do material.



¹ Steigerwald, M. L.; Brus, L. E., Semiconductor crystallites - A class of large molecules. *Accounts Chem Res* **1990**, 23, (6), 183.

² Brus, L. E., Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites - The size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys* **1984**, 80, (9), 4403.

2. Na região próxima da banda de absorção o gráfico corresponde a uma recta cuja intercepção com o eixo dos xx corresponde ao valor de comprimento de onda procurado.
3. Nesse ponto o λ é o hiato óptico. Calcula-se então o hiato óptico em eV com a fórmula:

$$E_g(eV) = \frac{1239.83}{\lambda(nm)}$$

4. Utiliza-se a Equação I.1 para determinar o raio do nanocristal.

I.2 Determinação do tamanho de nanopartículas lamelares

Para determinar as dimensões de nanocristais de estrutura lamelar foi usado um modelo para o confinamento quântico dos transportadores de carga que tem em conta a anisotropia da estrutura (ver Introdução Geral):

$$\Delta E_g \approx \frac{h^2}{8\mu_{xz}} \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_z^2} \right) + \frac{h^2}{8\mu_y L_y^2} \quad \text{Equação I.2}$$

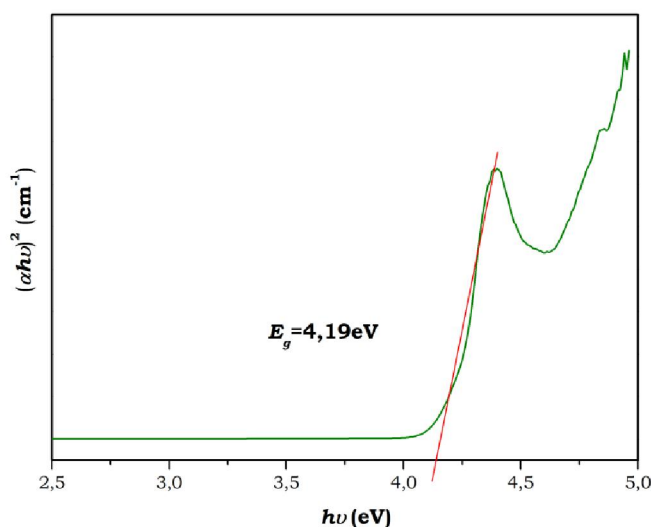
onde h é a constante de Planck, μ_{xz} , μ_y são a massa efectiva reduzida do excitão e L_x , L_y e L_z são as dimensões do cristal ao longo do respectivo eixo. No caso das nanoplacas de ZnS, podemos considerar $L_x L_z \gg L_y$, rejeitando assim o primeiro termo da equação, consequentemente o desvio do hiato óptico é principalmente devido à espessura da placa:

$$\Delta E_g \approx \frac{h^2}{8\mu_y L_y^2} \quad \text{Equação I.3}$$

O hiato óptico das nanoplacas de ZnS poderá ser estimado a partir do *onset* do espectro característico do ZnS, usando a seguinte equação:³

$$\alpha h\nu = A\sqrt{h\nu - E_g} \quad \text{Equação I.4}$$

onde α é o quociente de absorção, $h\nu$ é a foto-energia, E_g é o hiato óptico do semiconductor macrocristalino e A é uma constante. Considerando uma nanoplaqueta de ZnS, os parâmetros dos cálculos serão: $E_{g(\text{bulk})}=3.91$ eV, $\mu_y=0.2487m_0$ onde m_0 é a massa do electrão.



³ Killedar, V. V.; Katore, S. N.; Bhosale, C. H., Preparation and characterization of electrodeposited Bi₂S₃ thin films prepared from non-aqueous media. *Mater Chem Phys* **2000**, 64, (2), 166.

I.3 Estimativa do tamanho das nanocristalites usando DRX

Para a determinação do tamanho das partículas com base no alargamento dos picos de difracção, é utilizada a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = k\lambda / \beta_{1/2} \cos \theta \quad \text{Equação I.5}$$

onde D_{hkl} é o diâmetro médio da partícula, k é o factor geométrico que é igual a 0.9 para partículas esféricas, λ é o comprimento de onda dos raios-X e $\beta_{1/2}$, expresso em radianos, é definido como:

$$\beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad \text{Equação I.6}$$

B é a largura a meia altura do pico de difracção e b é a largura natural do pico devido ao instrumento. É possível todavia descrever, de uma forma sucinta, as várias etapas do processo:

1. Regista-se o difractograma da amostra, para uma gama de 2θ e com um elevado número de contagens;
2. Calcula-se $\beta_{1/2}$ utilizando a Equação I.4.
3. Aplica-se o valor de $\beta_{1/2}$ na equação de Scherrer (Equação I.3).
4. De modo a obter uma média do tamanho de partícula, calcula-se o D_{hkl} para cada pico de difracção e efectua-se a média. No caso das nanoplacas de ZnS, é possível observar um pico de difracção correspondente a um plano de difracção mais afilado e consequentemente com tamanho de partícula maior (Tabela 3.6).

A

ácido gordo · *Consulte* óleo vegetal, *Consulte* óleo vegetal
 agentes passivantes · - 22 -, - 26 -, - 87 -, - 143 -, - 189 -,
 - 192 -
 amadurecimento de Ostwald · - 20 -, - 38 -, - 74 -, - 212
 -
 Análise termogravimétrica · - 107 -, - 115 -

B

bis-dialquildisselenocarbamato de tris-aminozinco (II) ·
 - 96 -, - 101 -, - 129 -
 bis-dialquilditiocarbamatos de tris-aminozinco (II) · -
 101 -, - 102 -

C

Concentração atômica · *Consulte* espectroscopia
 fotoelétrica de raios-X (XPS)
 confinamento quântico · - 8 -, - 10 -, - 12 -, - 13 -, - 15 -,
 - 53 -, - 74 -, - 77 -, - 117 -, - 118 -, - 120 -, - 123 -, -
 147 -, - 189 -, - 193 -, - 213 -
 coroa inorgânica · *Consulte* núcleo/coróa
 cromatografia gasosa (GC) · - 199 -
 Curva de susceptibilidade · - 164 -, - 165 -

D

decomposição térmica · - 21 -, - 22 -, - 26 -, - 27 -, - 28 -,
 - 96 -, - 98 -, - 99 -, - 107 -, - 108 -, - 110 -, - 121 -, -
 124 -, - 143 -, - 145 -, - 147 -, - 169 -
 diaminopropano, 1,2- · - 101 -, - 102 -, - 125 -, - 230 -
 dietilditiocarbamatos de lantanídeo (III) · - 136 -, - 140
 -
 Dietilenotriamina · - 102 -, - 231 -

dispersão dinâmica de luz · - 159 -, - 226 -, - 241 -

E

Emissão de Plasma Induzido (ICP) · - 164 -, - 226 -, -
 240 -
 equação de Brus · - 10 -, - 56 -, - 74 -, - 130 -, - 194 -, -
 208 -, - 238 -
 equação de Scherrer · - 16 -, - 126 -
 espectrometria por retrodispersão de Rutherford (RBS)
 · - 76 -
 espectroscopia de fotoluminescência · - 227 -, - 241 -
 espectroscopia de infravermelho (IV) · - 63 -
 espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) · - 33 -, -
 151 -, - 152 -, - 153 -, - 154 -, - 175 -, - 184 -, - 185 -,
 - 217 -, - 218 -, - 219 -, - 220 -, - 227 -, - 241 -
 espectroscopia de infravermelho por reflectância total
 atenuada (ATR-IV) · - 149 -, - 151 -, - 174 -
 estearato de zinco (ZnSt₂) · - 28 -, - 192 -, - 193 -, - 203 -
 , - 204 -, - 231 -, - 237 -
 estrutura cúbica (tipo blenda de zinco) · - 16 -, - 24 -, -
 98 -, - 99 -, - 108 -, - 202 -, - 203 -
 estrutura cúbica (tipo NaCl) · - 16 -
 estrutura hexagonal (tipo wurtzite) · - 16 -, - 24 -, - 41 -,
 - 53 -, - 56 -, - 61 -, - 85 -, - 99 -, - 108 -, - 110 -, - 128
 -, - 135 -, - 136 -, - 195 -, - 202 -, - 203 -
 etilenodiamina · - 101 -, - 104 -, - 108 -, - 111 -, - 119 -,
 - 128 -, - 130 -

L

linoleato de zinco (ZnLin₂) · - 203 -, - 204 -

M

mecanismo do molde molecular com solventes de
 coordenação (SCMT) · - 111 -, - 113 -, - 128 -

microscopia de força atômica (AFM) · - 123 -, - 124 -, - 227 -, - 243 -
 modificação superficial · - 29 -, - 30 -, - 39 -, - 40 -, - 54 -, - 55 -, - 66 -, - 69 -, - 72 -, - 87 -, - 89 -, - 190 -, - 196 -, - 211 -, - 215 -, - 235 -

N

nanocompósito · - 35 -, - 40 -, - 89 -, - 179 -, - 238 -, - 241 -
 nanoplaqueta · - 108 -, - 111 -, - 112 -, - 113 -, - 114 -, - 117 -, - 122 -, - 123 -, - 124 -, - 125 -, - 126 -, - 127 -, - 133 -
 Nanotecnologia · - 3 -, - 5 -, - 6 -, - 228 -
 núcleo/coroa · - 31 -, - 32 -, - 33 -, - 34 -, - 190 -, - 196 -, - 213 -, - 214 -, - 220 -

O

oleato de zinco (ZnOI2) · - 203 -, - 204 -
 óleo vegetal · - 199 -, - 200 -, - 201 -, - 202 -, - 205 -, - 206 -, - 209 -, - 210 -, - 216 -, - 238 -

P

passivação de nanopartículas · - 31 -
 polimerização por microemulsão · - 161 -
 polimerização por microemulsão diferencial · - 161 -
 polimerização por miniemulsão · - 34 -, - 87 -, - 139 -, - 157 -
 precipitação controlada · - 2 -, - 18 -
 precursor unimolecular · - 26 -, - 28 -, - 97 -, - 109 -, - 114 -, - 117 -, - 119 -, - 129 -, - 133 -, - 144 -, - 172 -, - 196 -, - 211 -, - 212 -, - 235 -, - 237 -
 propriedades estruturais · - 96 -, - 108 -, - 136 -, - 148 -, - 171 -
 propriedades magnéticas · - 40 -, - 54 -, - 69 -, - 137 -, - 138 -, - 144 -, - 145 -, - 163 -, - 168 -, - 179 -
 propriedades morfológicas · - 40 -, - 70 -, - 118 -, - 157 -, - 179 -

propriedades ópticas · - 8 -, - 9 -, - 21 -, - 31 -, - 39 -, - 52 -, - 54 -, - 56 -, - 71 -, - 73 -, - 74 -, - 91 -, - 117 -, - 128 -, - 139 -, - 190 -, - 212 -

Q

QDs · - 5 -, - 8 -, - 9 -, - 12 -, - 18 -, - 35 -, - 53 -, - 56 -, - 127 -, - 190 -, - 192 -, - 241 -
 química Verde · - 187 -, - 191 -

R

raio de excitação de Bohr · - 51 -
 representação gráfica de Arrot · - 167 -
 ressonância paramagnética electrónica (EPR) · - 56 -

S

semicondutores magnéticos diluídos (DMSs) · - 53 -, - 54 -
 sulfureto de Er (II) · *Consulte* sulfuretos de lantanídeos
 sulfuretos de Eu (II) · *Consulte* sulfuretos de lantanídeos
 sulfuretos de lantanídeos · - 40 -, - 135 -, - 140 -, - 142 -, - 169 -, - 179 -

T

transesterificação · - 199 -, - 200 -, - 201 -, - 239 -
 trietilenotetramina · - 102 -, - 231 -

U

UV/vísivel · - 56 -, - 67 -

Z

ZnO:MT/ZnSe · - 66 -

[Zn(en)₃][Et₂dtc]₂ · - 101 -, - 103 -, - 104 -, - 106 -, - 109
-, - 115 -, - 123 -

ZnO dopadas com metais de transição-*d* · - 54 -

ZnO dopado com lantanídeos · - 50 -, - 72 -, - 77 -

ZnSe/ZnS · - 40 -, - 46 -, - 95 -, - 137 -, - 188 -, - 192 -, -

196 -, - 197 -, - 201 -, - 213 -, - 214 -, - 215 -, - 216 -,

- 217 -, - 218 -, - 219 -, - 220 -, - 221 -, - 223 -, - 225 -

, - 226 -, - 238 -